

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR**



**DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX
CONSOLIDADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE
COMPACTACIÓN EN CALIENTE ASISTIDA POR CAMPO ELÉCTRICO
(FIELD ASSISTED HOT PRESSING, FAHP)**

MARÍA RINCÓN HERNÁNDEZ

Proyecto Fin de Carrera

INGENIERÍA INDUSTRIAL

**Directores: Andrea García-Junceda Ameigenda
José Manuel Torralba Castelló**

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales

Octubre de 2015

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer en primer lugar, a mis directores de proyecto, D. José Manuel Torralba Castelló, por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto en el instituto IMDEA Materiales, por transmitirme la pasión por este ámbito de estudio y permitirme conocer en mayor profundidad el mundo de la investigación y a Dña. Andrea García-Junceda Ameigenda por la confianza que ha depositado en mí desde el primer día y por su profesionalidad, dedicación y paciencia diarias que han sido pieza fundamental del éxito de este proyecto de investigación.

Al Instituto IMDEA Materiales por haberme permitido el acceso a toda la información y facilidades necesarias para llevar a cabo este proyecto y a toda su plantilla que me ha acogido y prestado su ayuda en todo momento, en especial a Marta y Miguel Monclús.

A mi familia, que me ha apoyado y dado fuerzas durante todo este camino, en especial a mis padres y mis hermanas que tanto esfuerzo han hecho, sin ellos no habría sido posible llegar hasta aquí y a mis tíos, Conchi y Juanjo, que se han preocupado y han celebrado cada uno de mis logros.

A Dani, que desde el primer momento, ha vivido este proyecto y cada avance con la misma intensidad e ilusión que yo y me ha mostrado su apoyo incondicional, animándome siempre que ha sido necesario.

A mis amigas, especialmente a Laura, Sandra y Mila, siempre presentes y dispuestas a ayudarme.

A mis compañeros de universidad y también amigos, Ana, Carlos González, Carlos García y Pedro, con los que he trabajado codo con codo en cada asignatura y he disfrutado de esta maravillosa experiencia universitaria.

RESUMEN

En este proyecto de investigación se ha llevado a cabo la sinterización de tres aceros inoxidables de tipo dúplex por vía pulvimetalúrgica. Los aceros sinterizados se han fabricado a partir de tres mezclas de 60 % en peso de polvo de acero inoxidable austenítico (γ) y 40 % en peso de polvo de acero inoxidable ferrítico (α). De cada tipo de polvo se han utilizado polvos de tipo fino, de tamaño menor a 22 μm y de tipo grueso, de tamaño mayor a 60 μm con las siguientes combinaciones: γ Fino - α Fino, γ Grueso - α Fino y γ Fino - α Grueso.

Así, los materiales utilizados en las distintas mezclas han sido: polvo de acero austenítico AISI 316L, polvo de acero ferrítico AISI 430L, ambos finos y atomizados en gas, polvo de acero austenítico AISI 304L y polvo de acero ferrítico AISI 430L HC, gruesos y atomizados en agua.

La técnica empleada para la sinterización de los tres materiales ha sido la compactación en caliente asistida por campo eléctrico (Field Assisted Hot Pressing, FAHP), con una presión de 50 MPa y una temperatura de 1250°C, temperatura de consolidación superior a la de austenización de los aceros empleados.

Para llevar a cabo la caracterización completa de los aceros estudiados, de cada una de las fases microconstituyentes y de sus propiedades mecánicas, se han realizado análisis microestructurales con diferentes técnicas de microscopía, análisis de composición química de los microconstituyentes (EDX), ensayos de dureza Vickers, estudios de nanodureza, ensayos de tracción y análisis fractográfico.

El objetivo principal de este estudio, ha sido el diseño de nuevos aceros inoxidables dúplex mediante vía pulvimetalúrgica utilizando la técnica novedosa de consolidación asistida por campo eléctrico y la comparación de las propiedades de los materiales obtenidos con las propiedades de otros aceros dúplex obtenidos por técnicas de compactación convencionales.

ABSTRACT

In this research, three duplex stainless steels have been consolidated by powder metallurgy techniques. Consolidated steels were composed by 60 % weight of austenitic stainless steel powder (γ) and 40 % weight of ferritic stainless steel powder (α). Fine and coarse powders have been used to carry out this study with the following combinations: γ Fine - α Fine, γ Coarse - α Fine and γ Fine - α Coarse.

Four different powders have been used: AISI 316L (austenitic) and AISI 430L (ferritic), both fine and gas atomized powders; AISI 304L (austenitic) and AISI 430L HC (ferritic), both coarse and water atomized powders.

All the materials have been consolidated by Field Assisted Hot Pressing (FAHP) with the following parameters: a pressure of 50 MPa and a consolidation temperature of 1250 °C (above the austenizing temperature of steels).

Microstructural analysis by different microscopy techniques, compositional analysis of the microconstituents (EDX), Vickers hardness tests, nanoindentation studies, tensile tests and fractography analysis have been carried out to determine mechanical properties of the steels and their different phases.

Furthermore, one of the main objectives of this research is the design of new duplex stainless steels by powder metallurgy, by using the novel consolidation technique field assisted hot pressing and the comparison of the properties of the consolidated materials with duplex stainless steels consolidated by conventional techniques.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 ACEROS INOXIDABLES.....	3
1.1.1 DEFINICIÓN	3
1.1.2 TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES.....	4
1.1.3 ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX.....	8
1.2 LA PULVIMETALURGIA	14
1.2.1 DEFINICIÓN Y DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	14
1.2.2 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LA PULVIMETALURGIA.....	21
1.2.3 APLICACIONES PRINCIPALES DE LA PULVIMETALURGIA	24
1.3 TÉCNICAS DE CONSOLIDACIÓN	25
1.3.1 PRENSADO ISOSTÁTICO EN CALIENTE	25
1.3.2 SINTERIZACIÓN MEDIANTE CORRIENTE ELÉCTRICA PULSADA.....	26
1.3.3 COMPACTACIÓN EN CALIENTE ASISTIDA POR CAMPO ELÉCTRICO	27
2 OBJETIVOS.....	31
3 MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL	35
3.1 MATERIAL DE PARTIDA	35
3.2 ANÁLISIS DE LOS POLVOS	36
3.2.1 MEDIDA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	36
3.2.2 GEOMETRÍA Y MICROESTRUCTURA DEL POLVO DE PARTIDA.....	38
3.3 MEZCLAS DISEÑADAS Y HOMOGENEIZACIÓN DEL POLVO.....	39
3.4 CONSOLIDACIÓN DEL POLVO.....	40
3.5 PREPARACIÓN METALOGRÁFICA DE LAS MUESTRAS.....	46
3.6 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	46
3.6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	47
3.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE EMISIÓN DE CAMPO Y DE BARRIDO (FEG-SEM).....	47
3.6.3 MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDX).....	48
3.7 ENSAYO DE DUREZA VICKERS	48
3.8 NANOINDENTACIÓN	50
3.9 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	54

3.10	ENSAYO DE TRACCIÓN	55
3.10.1	ESTUDIO FRACTOGRÁFICO	57
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	61
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL POLVO DE PARTIDA	61
4.2	CONSOLIDACIÓN DEL POLVO.....	67
4.2.1	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	67
4.2.2	ANÁLISIS COMPOSICIONAL.....	73
4.3	ESTUDIO DE MICRODUREZA VICKERS.....	88
4.4	ANÁLISIS DE NANODUREZA	89
4.4.1	NANOINDENTACIÓN	89
4.4.2	ANÁLISIS SUPERFICIAL	93
4.5	ENSAYO DE TRACCIÓN	96
4.5.1	ESTUDIO FRACTOGRÁFICO	99
5	CONCLUSIONES	109
6	REFERENCIAS.....	113

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de regeneración de la capa pasiva en aceros inoxidables.....	3
Figura 2. Clasificación de aceros inoxidables en función del contenido Cr-Ni y Cr-C.....	4
Figura 3. Clasificación de aceros inoxidables según norma AISI.....	7
Figura 4. Comparación del límite elástico de aceros inoxidables dúplex (2205 y 2507) con acero AISI 316L entre 20 y 300 °C.....	10
Figura 5. Método de procesamiento convencional.....	14
Figura 6. Atomizadores.....	16
Figura 7. Tipos de partículas de polvos atendiendo a su forma.....	17
Figura 8. Etapas de la compactación.....	18
Figura 9. Esquema de la evolución microestructural durante la sinterización en fase sólida.....	20
Figura 10. Consideraciones de diseño de componentes por pulvimetalurgia.....	22
Figura 11. Esquema de la técnica HIP.....	26
Figura 12. Esquema de la técnica SPS.....	27
Figura 13. Esquema de la técnica FAHP.....	28
Figura 14. Analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000, MalvernInstrument.....	37
Figura 15. Microscopio electrónico de barrido SEM EVO MA-15 (Zeiss).....	38
Figura 16. Gleeble 3800, Dynamic System Inc.....	41
Figura 17. Esquema del montaje experimental para consolidar por FAHP en cámara de vacío.....	41
Figura 18. Plano de la matriz utilizada para la consolidación mediante FAHP.....	42
Figura 19. Plano de los punzones utilizados para la consolidación mediante FAHP.....	42
Figura 20. Ciclo de temperatura y presión de los ensayos de consolidación a 1100 °C.....	44
Figura 21. Ciclo de temperatura y presión de los ensayos de consolidación a 1250 °C.....	45
Figura 22. Ejemplo de acero inoxidable dúplex sinterizado por FAHP.....	45
Figura 23. Microscopio Electrónico de Emisión de Campo (FEG) modelo modelo FEG-Helios Nanolab 600i FEI.....	47
Figura 24. Microdurómetro SHIMADZU HMV-2.....	49
Figura 25. Esquema representativo del ensayo de dureza Vickers.....	50
Figura 26. NanoindentadorHysitron 950 Triboindenter.....	51
Figura 27. Esquema de la curva carga-desplazamiento obtenida por el nanoindentador.....	52
Figura 28. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) modelo Park XE-15.....	54
Figura 29. Micromáquina empleada en ensayos de tracción.....	55
Figura 30. Microprobeta utilizada en los ensayos de tracción, obtenida por electroerosión.....	56
Figura 31. Dimensiones de las probetas de ensayos de tracción.....	56
Figura 32. Micrografías electrónicas correspondientes al polvo de acero AISI 316L (ag).....	61
Figura 33. Distribución del tamaño de partícula del acero AISI 316L (ag).....	62
Figura 34. Micrografías electrónicas correspondientes al polvo de acero AISI 304L (aa).....	63
Figura 35. Distribución del tamaño de partícula del polvo AISI 304L (aa).....	63
Figura 36. Micrografías electrónicas correspondientes al polvo de acero AISI 430L (ag).....	64
Figura 37. Distribución del tamaño de partícula del polvo AISI 430L (ag).....	65
Figura 38. Micrografías electrónicas correspondientes al polvo de acero AISI 430L HC (aa).....	65
Figura 39. Distribución del tamaño de partícula del polvo AISI 430L HC (aa).....	66
Figura 40. Micrografías electrónicas de las muestras consolidadas a 1100°C.....	67
Figura 41. Imágenes SEM del acero inoxidable dúplex 316L – 430L (γ Fino - α Fino) sinterizado a 1250 °C.....	70
Figura 42. Imágenes SEM del acero inoxidable dúplex 304L – 430L (γ Grueso - α Fino) sinterizado a 1250 °C.....	71
Figura 43. Imágenes SEM del acero inoxidable dúplex 316L – 430L HC (γ Fino - α Grueso) sinterizado a 1250 °C.....	72

Figura 44. Micrografía electrónica (SEM) de la Muestra 1 (316L – 430L, γ Fino - α Fino) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 1.....	74
Figura 45. SEM-EDX de la Muestra 1 (316L - 430L, γ Fino - α Fino) de la Figura 44. Línea 1.....	75
Figura 46. Micrografía electrónica (FEG - SEM) de la Muestra 2 (304L – 430L, γ Grueso - α Fino) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 1.....	76
Figura 47. SEM-EDX de la Muestra 1 (316L - 430L, γ Fino - α Fino) de la Figura 46. Línea 2.....	78
Figura 48. Micrografía electrónica (FEG - SEM) de la Muestra 2 (316L – 430L, γ Fino - α Fino) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 1.....	79
Figura 49. FEG-EDX de la Muestra 2 (304L - 430L, γ Grueso - α Fino) de la Figura 48. Línea 1...	80
Figura 50. Micrografía electrónica (FEG -SEM) de la Muestra 2 (304L – 430L, γ Grueso - α Fino) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 2.....	81
Figura 51. FEG-EDX de la Muestra 2 (304L - 430L, γ Grueso - α Fino) de la Figura 50. Línea 2...	82
Figura 52. Micrografía electrónica (FEG - SEM) de la Muestra 3 (316L – 430L HC, γ Fino - α Grueso) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 1.....	83
Figura 53. FEG-EDX de la Muestra 3 (316L-430L HC, γ Fino - α Grueso) de la Figura 52. Línea 1.....	84
Figura 54. Micrografía electrónica (FEG - SEM) de la Muestra 3 (316L – 430L HC, γ Fino - α Grueso) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 2.....	85
Figura 55. FEG-EDX de la muestra 3 (316L-430L HC, γ Fino - α Grueso) de la Figura 54. Línea 2.....	86
Figura 56. Áreas de estudio con nanoindentación.....	90
Figura 57. Curvas experimentales Fuerza (μ m) - Desplazamiento (nm) del ensayo de nanoindentación de la Muestra 2 (304L - 430L, γ Grueso - α Fino).....	91
Figura 58. Micrografías (AFM) de la Muestra 1 (316L - 430L, γ Fino - α Fino).....	93
Figura 59. Micrografías (AFM) de la Muestra 2 (304L - 430L, γ Grueso - α Fino).....	94
Figura 60. Micrografías (AFM) de la Muestra 3 (316L - 430L HC, γ Fino - α Grueso).....	95
Figura 61. Curvas Tensión - Deformación ingenieriles de los aceros sinterizados.....	96
Figura 62. Propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de tracción para las muestras 1, 2 y 3.....	98
Figura 63. Micrografías (SEM) de fractura.....	100
Figura 64. Micrografías de fractura (SEM) de la Muestra 1 (316L - 430L, γ Fino - α Fino).....	102
Figura 65. Micrografías de fractura (SEM) de la Muestra 2 (304L - 430L, γ Grueso - α Fino)...	103
Figura 66. Micrografías de fractura (SEM) de la Muestra 3 (316L - 430L HC, γ Fino - α Grueso).....	104

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Propiedades mecánicas y de dureza de algunos aceros inoxidable.....	10
Tabla II. Propiedades físicas de algunos aceros inoxidable.....	12
Tabla III. Composición del polvo de partida (% en peso).....	35
Tabla IV. Mezclas diseñadas de polvos de aceros inoxidable (% en peso).....	40
Tabla V. Parámetros de distribución de tamaño de partículas del polvo AISI 316L (ag).....	62
Tabla VI. Parámetros de distribución de tamaño de partículas del polvo AISI 304L (aa).....	63
Tabla VII. Parámetros de distribución de tamaño de partículas del polvo AISI 430L (ag).....	64
Tabla VIII. Parámetros de distribución de tamaño de partículas del polvo AISI 430LHC (aa).....	66
Tabla IX. Dimensiones y densidad alcanzada en los aceros inoxidable dúplex consolidados por FAHP a 1250 °C.....	68
Tabla X. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 1 (316L - 430L, γ Fino - α Fino), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 44. Línea 1.....	75
Tabla XI. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 1 (316L - 430L, γ Fino - α Fino), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 44. Línea 2.....	77
Tabla XII. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 2 (304L - 430L, γ Grueso - α Fino), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 48. Línea 1.....	80
Tabla XIII. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 2 (304L - 430L, γ Grueso - α Fino), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 50. Línea 2.....	82
Tabla XIV. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 3 (316L - 430L HC, γ Fino - α Grueso), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 52. Línea 1.....	84
Tabla XV. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 3 (316L - 430L HC, γ Fino - α Grueso), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 52. Línea 2.....	86
Tabla XVI. Microdurezas Vickers de los tres aceros inoxidable dúplex.....	88
Tabla XVII. Nanodureza de los tres aceros inoxidable dúplex sinterizados.....	91
Tabla XVIII. Nanodureza de la intercara de los tres aceros inoxidable dúplex sinterizados.....	92

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ACEROS INOXIDABLES

1.1.1 DEFINICIÓN

Un acero inoxidable es una aleación de acero con bajo contenido en carbono (C) y un porcentaje aproximado de 10.5-12 % de cromo (Cr) en peso. La adición del cromo como principal elemento aleante le proporciona al acero su característica más relevante, la resistencia a la corrosión.

Además de la presencia de cromo y carbono como elementos de aleación, se pueden encontrar otros aleantes, aunque en menores proporciones, dependiendo de la aplicación a la que estén destinados. Entre ellos, los más frecuentes son níquel (Ni), molibdeno (Mo), titanio (Ti) y silicio (Si) [1]. Estos aleantes, además de incrementar la resistencia a la corrosión, potencian otras propiedades útiles como son la conformabilidad, la fuerza y la resistencia térmica al fuego de los aceros [2].

La particular resistencia a la corrosión que experimentan estos aceros se debe a la gran afinidad del cromo por el oxígeno, lo que hace que reaccionen creando una capa pasiva de óxido de cromo, con estequiometría determinada, en la superficie del acero, que evita la oxidación adicional del hierro, como se observa en la etapa 1 de la Figura 1. Dicha capa, será regenerada siempre y cuando el ambiente sea lo suficientemente oxidante para que se produzca la reacción de nuevo (etapa 3) a pesar de haber sido dañada durante el mecanizado (etapa 2).

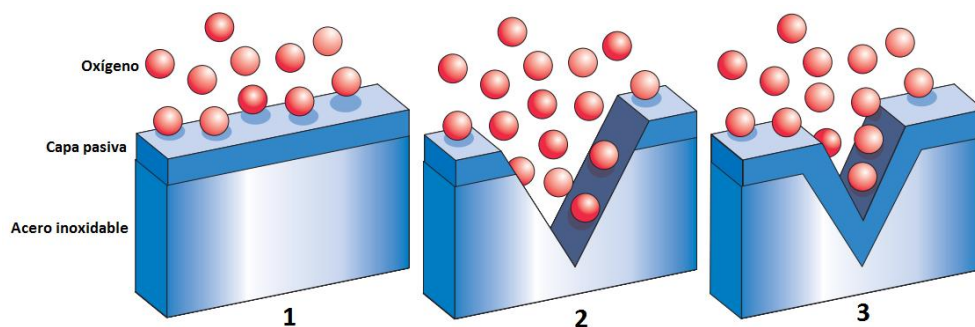


Figura 1. Proceso de regeneración de la capa pasiva en aceros inoxidables [2].

1.1.2 TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES

Podemos dividir los aceros inoxidables en cinco familias atendiendo fundamentalmente a su microestructura: aceros martensíticos, aceros ferríticos, aceros austeníticos y aceros dúplex; y a los tratamientos térmicos que pueden llevarse a cabo: aceros endurecibles por precipitación [3,4]. Tanto la microestructura obtenida como los tratamientos térmicos que se pueden llevar a cabo dependen fundamentalmente de los elementos aleantes elegidos (especialmente carbono y níquel) y sus proporciones, dado que éstos modifican en gran medida las características del acero inoxidable obtenido (Figura 2).

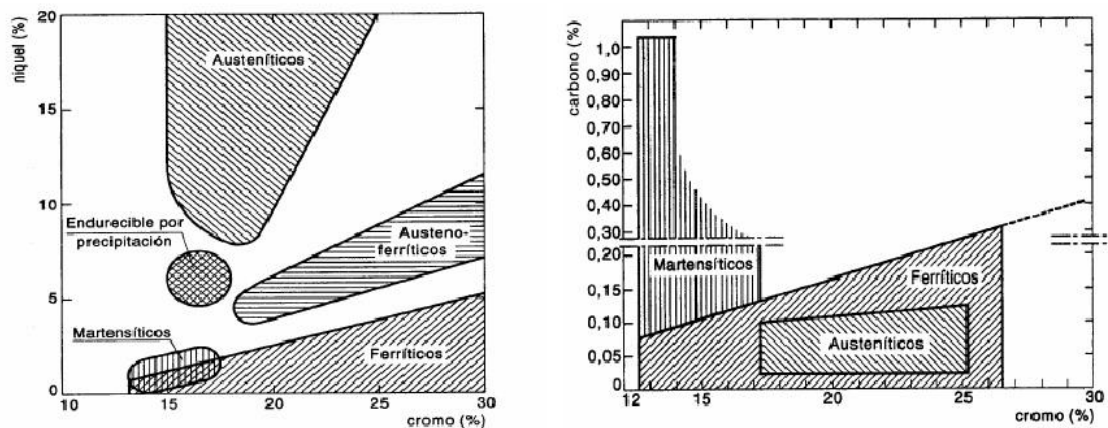


Figura 2. Clasificación de aceros inoxidables en función del contenido Cr-Ni y Cr-C [5].

A continuación se explican con más detalle las características de cada una de estas familias:

- **Aceros inoxidables martensíticos:** son esencialmente aleaciones de hierro, cromo (12-19 %) y carbono (0.08-1.2 %). El contenido de carbono es el más elevado de todas las familias de aceros inoxidables, lo que hará que existan variaciones en la resistencia obtenida por tratamiento térmico, que aumentará a medida que incrementemos la cantidad de carbono. Entre sus propiedades más relevantes podemos citar:

- ✓ Su estructura cristalina es tetragonal centrada en el cuerpo (Body-Centered Tetragonal, BCT).

- ✓ Son magnéticos.
 - ✓ Presentan moderada resistencia a la corrosión.
 - ✓ Pueden ser mecanizados y conformados en frío.
 - ✓ Son endurecibles por tratamiento térmico, lo que permite obtener elevados niveles de dureza y resistencia mecánica.
 - ✓ Pobre soldabilidad, debido a su alto contenido en carbono.
-
- **Aceros inoxidables ferríticos:** su aleante principal es el cromo, con un porcentaje aproximado de 10.5-30 %, aunque también pueden contener carbono en menores proporciones que los aceros martensíticos (0.015-0.080 %). En algunos casos, con objeto de mejorar determinadas propiedades, pueden incluir otros elementos como el molibdeno, silicio y titanio entre otros. Entre sus propiedades cabe destacar:
 - ✓ Su estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo (Body-Centered Cubic, BCC).
 - ✓ Son magnéticos.
 - ✓ Presentan una buena resistencia a la corrosión, especialmente en ambientes con cloro (Cl) y ante la corrosión por picaduras. La resistencia a la corrosión se incrementa a medida que aumenta el contenido de cromo, por lo que los aceros con 20-30 % de dicho elemento son denominados aceros superferríticos y se utilizan en aplicaciones donde la resistencia a la corrosión debe ser muy elevada.
 - ✓ No pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, lo que limita sus niveles de dureza y resistencia mecánica y sus aplicaciones a procesos de conformado en frío.
 - ✓ Pobre soldabilidad.
 - ✓ Son económicos.
-
- **Aceros inoxidables austeníticos:** contienen entre un 16 y un 28 % de cromo y bajas cantidades de carbono (0.02-0.1 %), pero lo que les diferencia fundamentalmente en cuanto a su composición de los tipos de aceros citados anteriormente es la

presencia de níquel (6-32 %) y otros elementos formadores de austenita como manganeso y nitrógeno. Las propiedades más características son:

- ✓ Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (Face-Centered Cubic).
 - ✓ Son no magnéticos.
 - ✓ Tienen una excelente resistencia a la corrosión.
 - ✓ No pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, pero si por trabajo en frío.
 - ✓ Alta soldabilidad.
 - ✓ Excelente ductilidad, conformabilidad y resistencia mecánica a temperaturas extremas, tanto altas como bajas.
-
- **Aceros inoxidables dúplex:** también denominados aceros austeno-ferríticos o bifásicos. Están formados por aleaciones de cromo (18-28 %), níquel (4-6 %) y molibdeno (1.5-3 %). Se caracterizan por estar formados por cantidades similares de ferrita y austenita. Dicha mezcla es lo que les proporciona una mejora en sus propiedades. Este tipo de aceros serán analizados en mayor profundidad en el siguiente apartado por ser los empleados en el presente proyecto de investigación.
 - **Aceros endurecibles por precipitación:** este tipo de aceros inoxidables ofrecen una alternativa a los aceros austeníticos y tienen como objetivo principal elevar la resistencia mecánica de éstos que, en ocasiones, puede llegar a ser superior a la de los aceros inoxidables martensíticos. Son, fundamentalmente, aleaciones de cromo y níquel. Se pueden clasificar en tres grupos: austeníticos, semi-austeníticos y martensíticos. La resistencia mecánica es mejorada a través de la realización de un tratamiento térmico de envejecimiento o maduración, para ello, también incluyen otros elementos de aleación como, por ejemplo, cobre, aluminio, titanio y niobio, que favorecen la precipitación de fases secundarias, necesaria para llevar a cabo el tratamiento. Además de su elevada resistencia mecánica, podemos citar entre sus propiedades una moderada resistencia a la corrosión y poseen unos niveles adecuados de ductilidad y dureza.

El Instituto Americano de Hierro y Acero (American Iron & Steel Institute, AISI) especifica la composición de cada tipo de acero inoxidable mencionado previamente, clasificándolos en dos grandes series: Serie 300, para aceros inoxidables austeníticos y dúplex y Serie 400, para aceros inoxidables ferríticos y martensíticos (Figura 3).

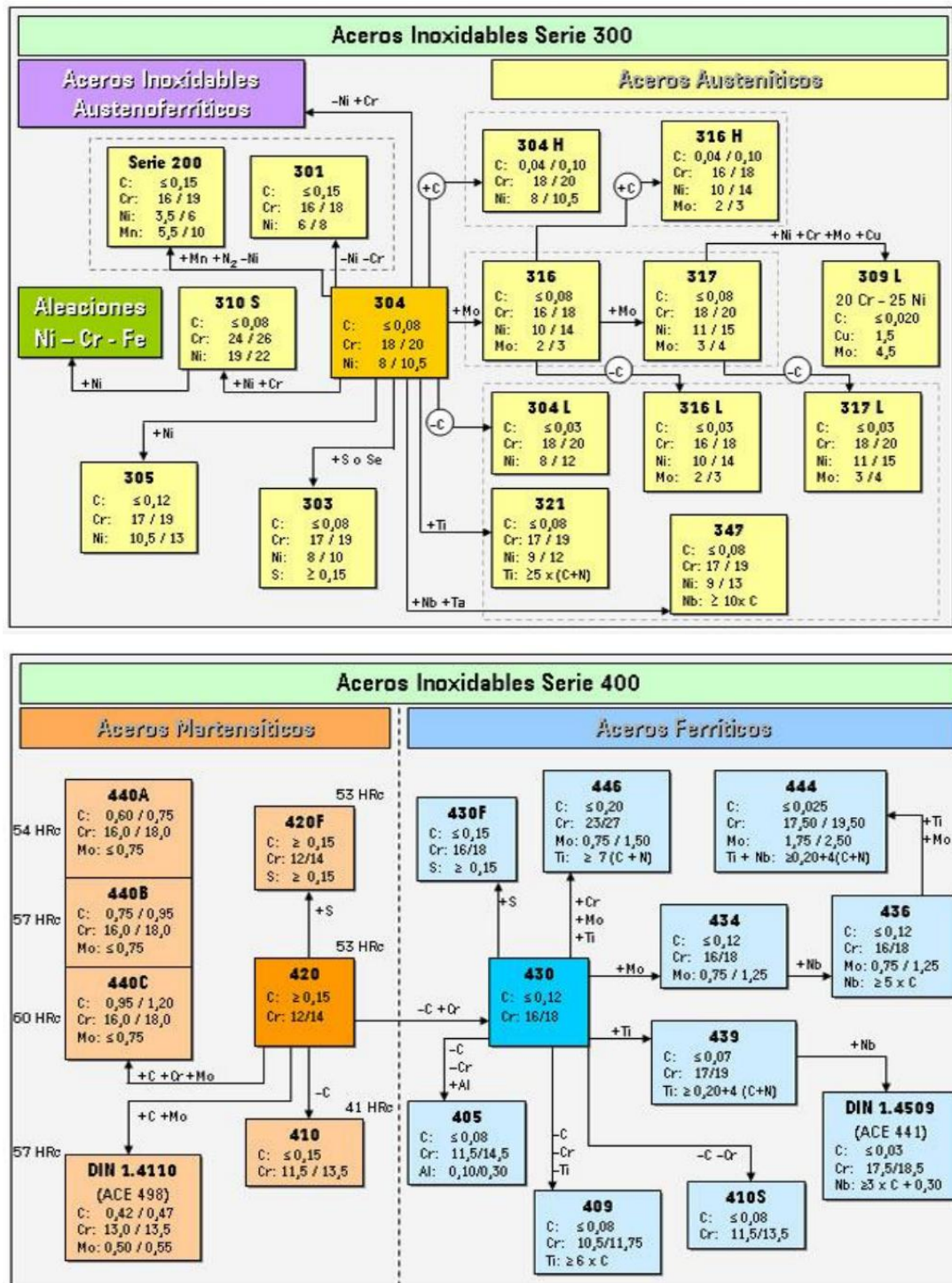


Figura 3. Clasificación de aceros inoxidables según norma AISI [6].

1.1.3 ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX

Los aceros dúplex son aceros inoxidable que se forman por un equilibrio de fases de austenita y ferrita, que puede oscilar entre el 30-70% en peso, aunque lo más frecuente es que estén en proporciones similares. Habitualmente se suele favorecer la presencia de austenita ligeramente, dado que mejora las características de procesado y la tenacidad.

Fundamentalmente son aleaciones de hierro, cromo, níquel, nitrógeno y molibdeno. En este tipo de aceros es crucial tener en cuenta las proporciones de cada uno de los elementos citados y que se ajustan a rangos limitados, ya que son éstas las que determinarán las futuras propiedades del acero formado.

1.1.3.1 FUNCIÓN DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN LOS ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX

Las principales funciones de los aleantes de un acero inoxidable dúplex se recogen a continuación [7]:

- **Cromo:** es el encargado de crear la película pasiva de óxido en la superficie del acero, por lo que afecta directamente a la resistencia a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas, que será mayor cuanto mayor sea la cantidad de cromo. El cromo, a su vez, favorece la formación de ferrita, por lo que, a mayor contenido de cromo, mayor cantidad de níquel será necesaria para que se forme la correspondiente fase de austenita que dará lugar a la estructura dúplex. La cantidad aproximada de cromo en un acero dúplex suele ser entorno a un 20 %.
- **Níquel:** en los aceros inoxidable de tipo dúplex aparece entre un 1.5 y un 7 % de este elemento. Se caracteriza por ser un estabilizador de la fase austenítica, cuya estructura cristalina cúbica centrada en las caras (Face-Centered Cubic, FCC) es responsable de su excelente tenacidad. Además, la adición de níquel retrasa la formación de fases intermetálicas perjudiciales para los aceros austeníticos, aunque no de una manera tan eficaz como el nitrógeno.

- **Molibdeno:** este tipo de aceros contiene aproximadamente menos del 4 % de molibdeno. Este elemento, favorece la resistencia a la corrosión, especialmente a la corrosión por picaduras y en ambientes con presencia de cloro, junto con el cromo. Su contenido no es muy elevado, ya que, también es responsable de la formación de fases intermetálicas perjudiciales. Es formador de ferrita.
- **Nitrógeno:** el nitrógeno también actúa aumentando la resistencia a la corrosión por picaduras y por intersticios en los aceros dúplex y austeníticos. Por otro lado, también aumenta la resistencia mecánica siendo el elemento aleante más influyente como reforzador de la solución sólida y más económico. Además, retrasa notablemente la formación de fases intermetálicas, de manera que hace posible la fabricación y mecanizado de estos aceros antes de su formación. Es un potente formador de austenita, al igual que el níquel, elemento con el que se combina para formar el equilibrio de fases deseado. En función de su cantidad de nitrógeno, se pueden clasificar en tres grupos:
 - Aceros primera generación: la cantidad de nitrógeno es menor del 0.1 %.
 - Aceros de segunda generación: la cantidad de nitrógeno está entre el 0.1 % y el 0.2 %. Son los más utilizados en la actualidad.
 - Aceros de tercera generación: la cantidad de nitrógeno es mayor del 0.2 %. Son requeridos en aplicaciones que exigen unas propiedades críticas.

En resumen, los aceros dúplex combinan elementos que favorecen la aparición de austenita (níquel y nitrógeno) y elementos formadores de ferrita (cromo y molibdeno) que, combinados en las proporciones adecuadas, permiten la obtención de propiedades superiores a las de aceros austeníticos y ferríticos por separado.

1.1.3.2 PROPIEDADES DE LOS ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX

Los aceros inoxidables dúplex exhiben las siguientes propiedades [8]:

➤ **Propiedades mecánicas.**

Los aceros inoxidable dúplex tienen propiedades mecánicas muy superiores a las de los aceros austeníticos y ferríticos. Entre las más destacadas se pueden citar: el límite elástico, la resistencia a tracción, el alargamiento a fractura y la dureza, cuyos valores se encuentran en la Tabla I, en comparación con los de otros aceros monofásicos ferríticos y austeníticos.

Tabla I. Propiedades mecánicas y de dureza de algunos aceros inoxidable [8].

Aceros		R _{p0.2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	Dureza (HB)
Ferríticos	S40900	205	380	20	179
	S44700	415	550	20	223
Austeníticos	S31603	170	485	40	217
	S31254	300	650	35	223
Dúplex	S31200	450	690	25	293
	S31260	485	690	20	290
	S31803	450	620	25	293
	S32304	400	600	25	290
	S32550	550	760	15	302
	S32750	550	795	15	310
	S32760	550	750	25	270
	S32900	485	620	15	269
	S32950	485	690	15	293

Como se puede observar en la Figura 4, la diferencia en el límite elástico entre un acero inoxidable dúplex y otro monofásico (en este caso austenítico AISI 316L) es notable.

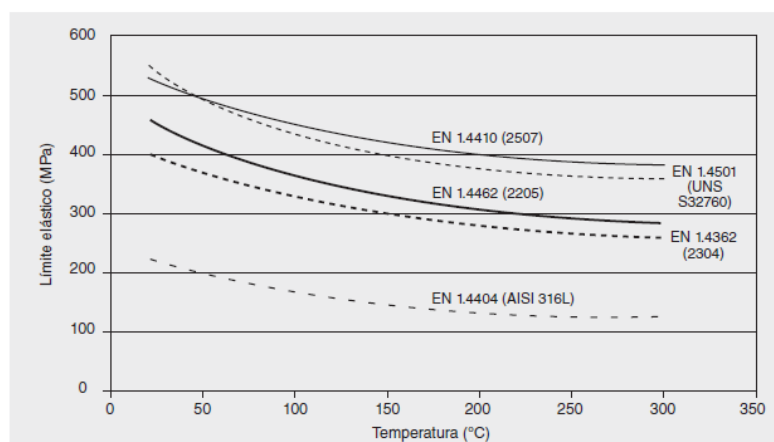


Figura 4. Comparación del límite elástico de aceros inoxidable dúplex (2205 y 2507) con acero AISI 316L entre 20 y 300 °C [7].

Además, la resistencia a la fluencia es entre dos y tres veces mayor que los aceros inoxidables comunes. Los aceros dúplex admiten, ya en uso, temperaturas de 40 °C bajo cero hasta +250 °C; hecho que los hace aptos para ser utilizados en diversos entornos y aplicaciones. Por ello, aunque el acero inoxidable dúplex más utilizado es el 2205 (22 % de cromo y 5 % de níquel), pueden elaborarse diversas composiciones dependiendo de las propiedades requeridas. Por dichas características, los aceros dúplex mejoran las características de los aceros inoxidables austeníticos y los ferríticos; en el caso de los primeros su fragilidad frente a la corrosión por fatiga causada por cloruros, y en los segundos sus complicaciones para fabricarlos y soldarlos. Por los procesos a los que son sometidos, los aceros dúplex tienen una resistencia intermedia a la corrosión por cloruros. Asimismo, presentan una resistencia a la corrosión intergranular buena, debido al bajo contenido de carbono que poseen[9].

Al estar formados por dos fases diferenciadas, a cada una de ellas se le atribuye alguna de las propiedades finales. Concretamente, la ferrita es responsable de la elevada resistencia y la austenita les confiere un elevado valor de tenacidad [10]. Para conseguir una determinada fracción de volumen o peso de cada fase en la microestructura es necesario realizar un riguroso control del contenido de los elementos aleantes, sobre todo cromo y níquel.

Cabe destacar que debido a las buenas propiedades mecánicas de los aceros dúplex y al ahorro económico producido al utilizar este tipo de aceros deben considerarse candidatos importantes y favorables frente a los aceros monofásicos para determinadas aplicaciones.

➤ **Propiedades físicas.**

Las propiedades físicas de los aceros inoxidables dúplex no presentan diferencias tan acusadas como las mecánicas. Los coeficientes de expansión térmica muestran valores intermedios entre los aceros austeníticos y ferríticos. Por otro lado, la conductividad térmica es mayor que en los austeníticos. La disminución en el contenido de ferrita hace que el magnetismo disminuya también, lo que facilita la maquinabilidad y el vertido del polvo en aplicaciones pulvimetalúrgicas. En la Tabla II

se muestra el límite elástico, la conductividad térmica y el coeficiente de dilatación térmica para distintos aceros inoxidables.

Tabla II. Propiedades físicas de algunos aceros inoxidables [8].

Aceros		T (°C)	E (GPa)	α ($10^{-6}K^{-1}$)	K ($Wm^{-1}K^{-1}$)
Ferríticos	A516	20	205	12.5	60
	S43000	20	205	10	22
	S44700	20	205	10	21
Austeníticos	S30400	20	205	16	16
	N08904	20	205	16	15
Dúplex	S31803	20	200	---	14
		100	190	13	15
		200	180	14	17
		300	170	14.5	18
Superdúplex	S32304	20	200	13	16
	S32750	20	200	13	14
	S32760	20	190	12.8	12.9
	S32520	20	205	13.5	17
		100	195	14	18
		200	185	14.5	19

1.1.3.3 APLICACIONES DE LOS ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX

Los aceros inoxidables dúplex pueden utilizarse en numerosas industrias, de las cuales cabe destacar [7]:

➤ Arquitectura.

Los aceros inoxidables dúplex son de gran importancia en la construcción de puentes, dado que dicho tipo de estructuras están en presencia de ambientes salinos y susceptibles de corrosión. Además, es fundamental su gran resistencia mecánica para soportar las altas cargas a las que están sometidos.

➤ Plantas de desalinización de agua.

La desalinización es un proceso complejo desde el punto de vista de la elección de los materiales de los equipos debido a sus grandes requerimientos en cuanto a resistencia a la corrosión especialmente en presencia de cloro. Inicialmente, para estas

aplicaciones se utilizaban aceros dulces en las primeras etapas del proceso y, posteriormente, aceros inoxidables austeníticos. Sin embargo, el descubrimiento de los aceros dúplex hizo que, su mayor resistencia mecánica (que da lugar a un ahorro considerable en material dado que espesores mucho menores soportan cargas similares) y su elevada resistencia a la corrosión, provocaran un cambio en dicha elección, decantándose por este tipo de aceros.

➤ **Desulfuración de gases de combustión.**

La desulfuración de gases de combustión (Flue Gas Desulfurization, FGD) es un método para conseguir emisiones con un bajo contenido en dióxido de azufre, utilizado especialmente para depurar los gases de escape de centrales eléctricas alimentadas con carbón. Actualmente, los equipos de depuración de gases FGD pueden eliminar más del 90 % del SO_2 . Dichos equipos cuentan con varias zonas con diferentes condiciones de temperatura, pH y concentración de cloruros, lo que dificulta la elección correcta de un material para su construcción. Inicialmente, los aceros inoxidables dúplex comenzaron a utilizarse en Asia y Europa en estas centrales por el ahorro económico que suponían frente a los aceros inoxidables austeníticos. Actualmente, en Norteamérica están siendo utilizados también, debido a las altas prestaciones que ofrecen.

➤ **Petróleo y gas.**

Su resistencia mecánica, a la corrosión y, especialmente, a la corrosión por picaduras e intersticios ha hecho que los aceros dúplex tengan una importancia crucial en la industria petrolífera y de gas. Entre las aplicaciones más destacadas están las líneas de flujo, sistemas de tuberías de proceso, separadoras, depuradoras y bombas. En el fondo del mar, las aplicaciones son parecidas, además de colectores y tubos de producción en el fondo de la perforación. Para aplicaciones más concretas, también se utilizan los aceros inoxidables súper-dúplex que tienen excelente resistencia a la fatiga y compatibilidad galvánica con otros aceros de alta aleación.

➤ **Biocombustibles.**

En este sector, los aceros inoxidables dúplex están comenzando a ganar terreno, especialmente en aplicaciones relacionadas con el etanol. Las primeras apariciones en este ámbito se deben a la sustitución de aceros austeníticos de la serie 300 por aceros dúplex de baja aleación.

➤ **Alimentos y bebidas.**

Los aceros inoxidables dúplex de baja aleación están cobrando importancia en la industria alimenticia, especialmente en la construcción de almacenes de alimentos y bebidas, siendo España uno de los pioneros en utilizar estos aceros para aplicaciones similares.

1.2 LA PULVIMETALURGIA

1.2.1 DEFINICIÓN Y DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La pulvimetalurgia es una técnica que consiste fundamentalmente en la elaboración de productos comerciales a partir de polvos metálicos[11]. Para llevar a cabo dicho proceso, éste está dividido en cinco fases que explicaremos a continuación (Figura 5):

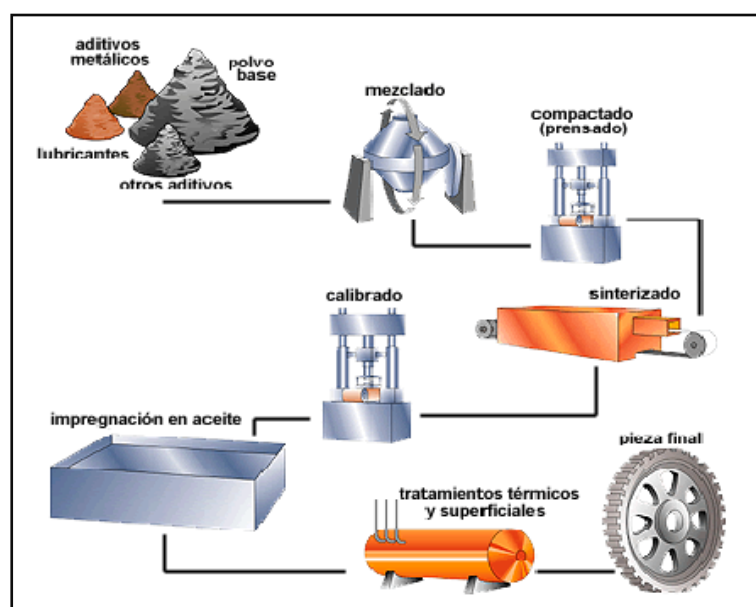


Figura 5. Método de procesamiento convencional[12].

➤ **FASE 1: Fabricación de polvos.**

Existen diversos métodos para fabricar los polvos utilizados en los procesos pulvimetalúrgicos: mecánicos, químicos, electroquímicos y atomización, siendo éste último el más utilizado, lo estudiaremos en profundidad. El método de fabricación del polvo influirá de manera notable en la forma, microestructura, tamaño, composición química y coste del polvo. La atomización es el método más productivo y con mayor cuota de mercado de la actualidad. Las partículas son consideradas partículas de polvo siempre y cuando tengan un tamaño menor de 1 mm según la norma ISO 3252[13].

La atomización consiste en la ruptura del fluido, en este caso el metal fundido, en pequeñas gotas, las cuales, antes de entrar en contacto con otras gotas o superficies, solidifican formando partículas de polvo [14]. Hay dos tipos de atomización, que se describen a continuación.

1) Atomización en gas. En este caso, para la ruptura del fluido, se puede utilizar nitrógeno, helio, argón y aire. Se utilizan cámaras cerradas y gases inertes para evitar la oxidación del polvo (Figura 6 a). La forma obtenida de las partículas es esférica y el tamaño de las mismas es variable. El proceso y las características del polvo fabricado dependerán de numerosas variables, entre las que podemos citar, el gas utilizado, la atmósfera residual, la temperatura y viscosidad de colada. La principal ventaja de este método es la homogeneidad del polvo y la alta capacidad de empaquetamiento que presentan las partículas homogéneas.

2) Atomización en agua. Es el proceso más utilizado para la fabricación de polvos de metales y fundiciones con temperaturas de fusión por debajo de 1600°C. El chorro de agua a presión hace que se desintegre en partículas el metal fundido y favorece su rápida solidificación formándose así el polvo (Figura 6 b). El enfriamiento rápido que tiene lugar hace que las partículas tengan formas irregulares y rugosas con algo de oxidación. El ratio de producción más típico es 1 kg de polvo por cada 5 kg de agua. La presión del agua marcará el tamaño final de partícula, que será menor cuanto mayor sea la presión.

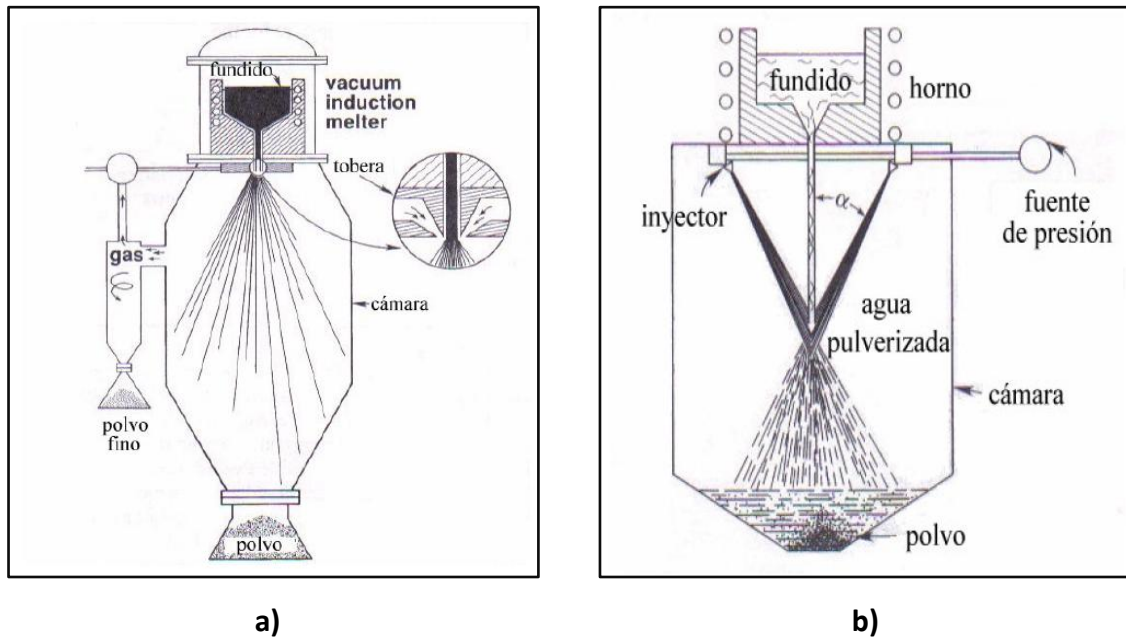


Figura 6. Atomizadores: **a)** de gas; **b)** de agua [15].

Además de estas dos técnicas se está extendiendo el uso de otros procesos de atomización entre los que destaca la atomización centrífuga, con varios procesos alternativos asociados. Uno de ellos se lleva a cabo introduciendo el metal en una cuba y haciéndolo rotar a velocidad suficiente para que las gotas salgan despedidas por la acción de la fuerza centrífuga, o dejando caer un chorro de metal fundido en un disco o cono giratorio produciéndose el mismo efecto [14].

El proceso de manufactura de una pieza (mezclado, prensado y sinterizado) por medio de pulvimetalurgia está condicionado fundamentalmente por las características del polvo de partida. Entre las propiedades más relevantes, está la distribución de tamaño de partícula de la que derivan otras tales como la densidad aparente, la compresibilidad y la superficie específica [16]. La forma de las partículas influye en el empaquetamiento, la fluidez y la compresibilidad. Generalmente, se utilizan técnicas microscópicas para su caracterización. En la Figura 7 aparece una clasificación de las partículas según la forma, según la norma ISO 3252 [13].

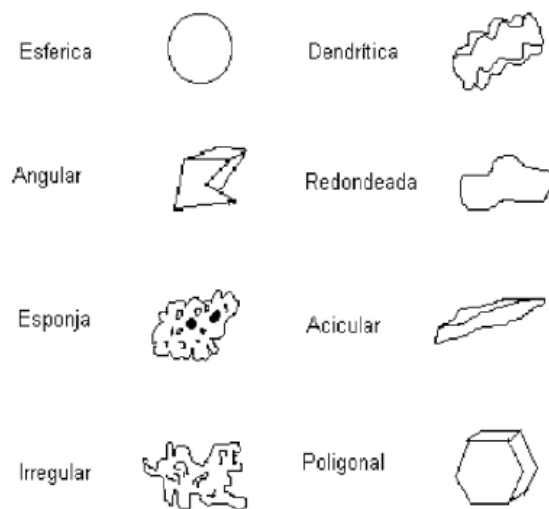


Figura 7. Tipos de partículas de polvos atendiendo a su forma.

➤ **FASE 2: Mezcla de polvos y lubricación.**

Es fundamental que la mezcla con la que se trabaja posteriormente sea lo más homogénea posible, especialmente cuando utilizamos polvos de distintas morfologías y/o composiciones. El objetivo principal es evitar todo tipo de segregaciones de material, ya sea por tamaño o por composición de las partículas [17]. Si fuera necesario, también se lleva a cabo la lubricación en esta etapa. La función de la lubricación es, fundamentalmente, reducir la fricción entre la masa del polvo y conseguir una densidad lo más uniforme posible en la dirección de compactación. A su vez, estaremos reduciendo el riesgo de grietas en la pieza. La elección del lubricante requiere especial atención dado que influye a la densidad de las piezas en verde y en la de las piezas finales en el caso de que no haya sido eliminado correctamente. Además, disminuye la fuerza requerida para extraer la pieza de la matriz. La cantidad de lubricante añadido debe ser entre un 0.2 % y un 1 % en peso, ya que cantidades mayores influirían negativamente en el proceso. Los lubricantes más comúnmente utilizados son los estearatos metálicos, especialmente de zinc, aluminio, calcio, sodio y magnesio, así como compuestos orgánicos como la cera natural.

➤ **FASE 3: Compactación o conformado.**

El objetivo principal de esta etapa es la obtención de una pieza “en verde” producida por la cohesión de las partículas. Para ello, se lleva a cabo el llenado de un molde o matriz y se realizará la consolidación aplicando presión, lo que dará lugar a la formación del 'compacto en verde' [17].

Estas piezas, tienen una elevada densidad y una geometría que se aproxima considerablemente a la final, además de que deben tener la resistencia suficiente para ser manipulados sin fracturarse. Dado que los contactos entre partículas son sólo físicos, esta resistencia será insuficiente para aplicaciones ingenieriles.

La compactación se compone fundamentalmente de tres etapas que podemos ver representadas en la Figura 8, además de una etapa intermedia de precompactación que es llevada a cabo en algunos casos:

1. Llenado de la matriz.
2. Compactación debida a la aplicación de presión.
3. Extracción del compacto.

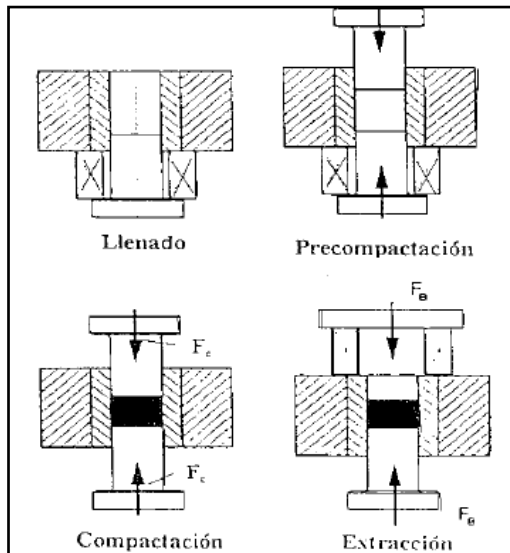


Figura 8. Etapas de la compactación [17].

La presión ejercida sobre el polvo, las limitaciones mecánicas y la velocidad a la que se aplica la presión son los parámetros que influirán directamente en la densidad final de la pieza. Un aumento de la presión, aumentará notablemente el empaquetamiento y disminuirá a su vez la porosidad, lo que dará lugar a un aumento de la densidad final.

Existen varios métodos de compactación, los más importantes serán explicados más adelante. Entre ellos, el método de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (Field Assisted Hot Pressing, FAHP), utilizado en este proyecto.

➤ **FASE 4: Sinterización.**

Es el proceso térmico que crea uniones entre las partículas mediante un proceso de difusión atómica en estado sólido confiriendo al material suficiente resistencia para su uso final [15]. Se trata de la etapa más importante del proceso ya que proporcionará a las piezas la resistencia y dimensiones finales. Podemos dividir la sinterización en cuatro fases:

1) Eliminación del lubricante. En caso de haber añadido lubricantes en el momento de mezclar el polvo, es el momento de retirarlos para que éstos no aparezcan en la pieza final y no influyan así en su densidad ni en el resto de propiedades.

2) Calentamiento. La temperatura de sinterización de un componente se fija aproximadamente entre $2/3$ y $4/5$ de su temperatura de fusión. Si la mezcla está formada por distintos componentes, se toma como referencia el de mayor temperatura de fusión.

3) Sinterización. La propia sinterización se puede dividir en tres etapas que podemos ver representadas en la Figura 9, que correspondería a un modelo de sinterización básico en fase sólida de partículas esféricas [18]. Estas etapas pueden ser descritas de la siguiente forma:

- Etapa inicial: comienzan los contactos entre las partículas y las fronteras de grano crecen formándose los cuellos de sinterización. La estructura porosa es abierta e interconectada.

- Estado intermedio: las uniones crecen y el tamaño de los poros disminuye. Se aíslan algunos poros y se forman fronteras de granos en el contacto entre las partículas.

- Estado final: los poros van tomando forma esférica. Aparecen poros aislados y la densificación se produce lentamente.

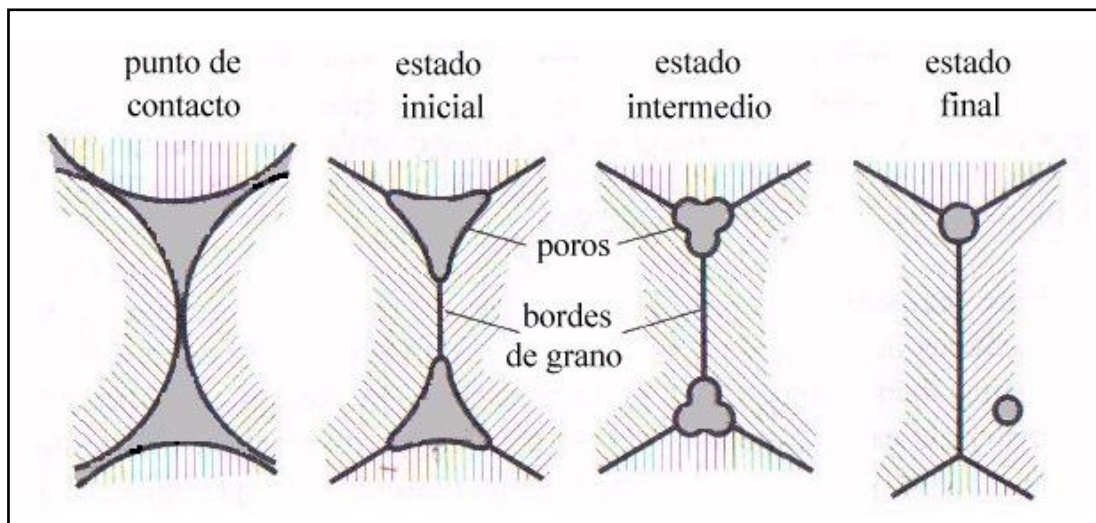


Figura 9. Esquema de la evolución microestructural durante la sinterización en fase sólida [15].

Un factor importante para llevar a cabo una sinterización adecuada es la atmósfera de sinterización elegida. La atmósfera de sinterización tiene tres funciones: extraer el lubricante que esté en forma de residuo volátil, prevenir la oxidación de las piezas y reducir el óxido de la superficie y de las partículas de polvo. Además de las funciones citadas anteriormente, hay ocasiones en las que la atmósfera se utiliza como vehículo de aporte de algún elemento, como por ejemplo, el nitrógeno. Las atmósferas más utilizadas en la industria son las llamadas atmósferas reductoras, contienen normalmente uno o varios de los siguientes elementos: hidrógeno, vapor de agua, monóxido/dióxido de carbono o nitrógeno, entre otros.

Otra práctica muy extendida, es la sinterización en vacío (la utilizada en este proyecto). La ventaja fundamental que ofrece es la protección de los metales frente a la oxidación y la ausencia de contaminación dentro del horno. Por esta razón, el vacío sustituye a las atmósferas en caso de que sean materiales con alta afinidad con el oxígeno e hidrógeno y, en algunos casos, para conseguir materiales de alta pureza debido a la sublimación de algún componente [19].

Las propiedades finales de las piezas sinterizadas son el resultado de la interacción de las propiedades del polvo, la presión y el calor aplicados.

4) Enfriamiento. Dependiendo del tipo de horno y del material a sinterizar, podemos distinguir dos tipos de enfriamiento [20]:

- Enfriamiento estándar: enfriamiento lento cuyo objetivo es evitar la oxidación de las piezas cuando éstas salen del horno y se exponen al ambiente.

- Enfriamiento rápido: algunos hornos están equipados con una zona de enfriamiento rápido por convección. Con este tipo de enfriamiento y utilizando los materiales adecuados, se consiguen estructuras bainíticas y martensíticas en la sinterización de aceros. El objetivo en este caso, es conseguir propiedades mecánicas y físicas elevadas sin necesidad de tratamientos térmicos posteriores.

➤ **FASE 5: Operaciones de acabado.**

Aunque una de las ventajas de la pulvimetalurgia es la reducción de tratamientos post-procesado, a veces son necesarias ciertas operaciones de acabado con el objetivo de ajustar tolerancias o requerimientos más específicos de la pieza final. Entre las más comunes podemos citar los tratamientos térmicos, acuñado, impregnación, calibrado, galvanizado y tratamientos superficiales.

1.2.2 VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LA PULVIMETALURGIA

En el momento de elegir el proceso por el que se va a fabricar un material determinado, se deben tener en cuenta numerosos factores, entre los que cabe destacar las consideraciones materiales (propiedades generales del futuro material), la función que va a desempeñar, la forma fina deseada, las consideraciones relacionadas con el proceso de fabricación (posibles limitaciones y ventajas) y las finales condiciones de mejora (Figura 10).

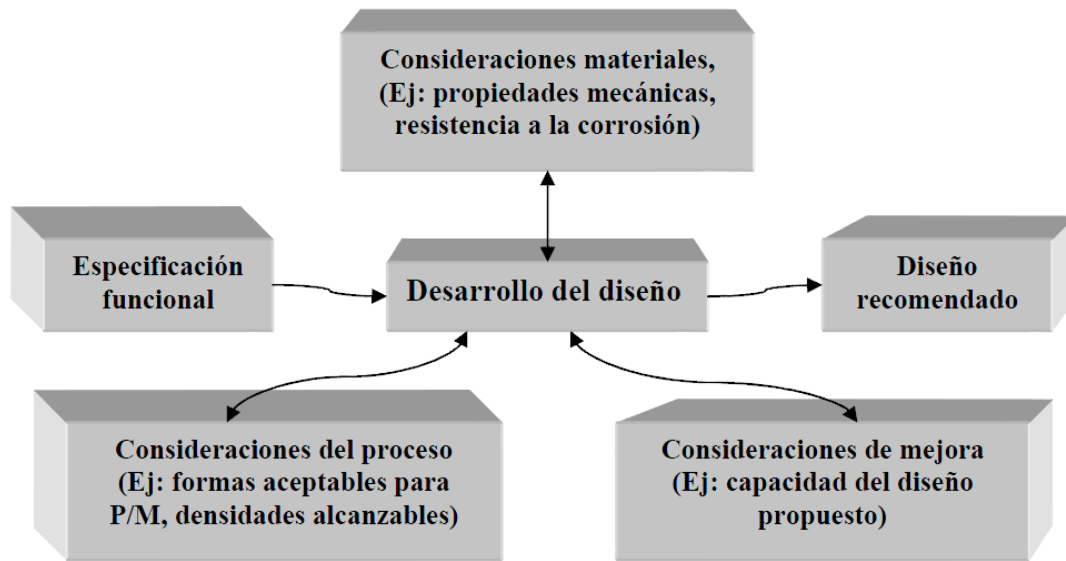


Figura 10. Consideraciones de diseño de componentes por pulvimetalurgia [21].

Las principales ventajas que ofrece la pulvimetalurgia se resumen a continuación [20]:

- **Amplio abanico de geometrías y formas.** La pulvimetalurgia ofrece la posibilidad de crear formas complejas como engranajes, ranuras, agujeros, cavidades o manijas internas y externas sin coste añadido.
- **Minimización de desperdicios.** Una de las razones más importantes por las que se elige la pulvimetalurgia es que el producto acabado utiliza virtualmente el 100 % del polvo metálico consumido. Esto hace que se maximice el uso del material y, por lo tanto, elimina el desaprovechamiento del mismo que existe en otros procesos como el prensado y mecanizado.
- **Gran precisión dimensional.** Cavidades y varas centrales de alta precisión producen componentes de sinterización con tolerancias más cercanas que las fundiciones, forjados y prensados. Los componentes pueden ser acuñados o mecanizados si requieren una tolerancia dimensional adicional. Además, las piezas finales presentan un acabado superficial de gran calidad.
- **Propiedades del material adaptadas.** El metal en polvo ofrece una gran variedad de aleaciones estándar para adaptarse al gran número de características requeridas por la industria.

- **Rapidez.** Prensas de ciclo rápido y automático producen componentes de forma consistente. Los periodos de mecanizado y prensado más prolongados, son compensados por la rapidez de los procesos de sinterización. Esta propiedad hace que sea un método adecuado para la fabricación de un elevado volumen de piezas.
- **Reducción de ensambles.** Las piezas que requerían ensamblajes posteriores se fabrican en una sola pieza por medio de pulvimetalurgia, reduciendo así los pasos y el tiempo de fabricación.
- **Fabricación de materiales exclusivos por pulvimetalurgia.** Es el único método para la obtención de carburos cementados, cerámicas estructurales y materiales con recubrimiento de diamante, entre otros.
- **Alta pureza de las piezas obtenidas.** La calidad y pureza de los polvos de partida proporcionan una gran pureza a las piezas finales.
- **Sencillez de la maquinaria y procesos utilizados.** No requiere alta capacitación de los operarios que llevan a cabo las labores relacionadas con los procesos de pulvimetalurgia.
- **Fiabilidad a largo plazo en aplicaciones críticas.** La posibilidad de adaptar el material a las características requeridas para una aplicación en concreto hace que éste sea más fiable y adecuado para su uso a largo plazo.
- **Posibilidad de mejora de los materiales.** Genera materiales que pueden ser tratados térmicamente, generalmente, para incrementar su resistencia mecánica y al desgaste.
- **Porosidad controlada.** Tenemos la opción de controlar la porosidad que presentará la pieza final para su posible autolubricación o infiltración.

Por otro lado, al igual que todos los procesos seguidos para la fabricación de materiales, la pulvimetalurgia tiene ciertas limitaciones [12,22]:

- **Elevada porosidad.** Este hecho puede reducir en gran medida las propiedades mecánicas del material, dando lugar a características inferiores a las de los materiales fabricados por otras técnicas.
- **Alto coste para producciones reducidas.** El coste elevado de útiles como las matrices de compactación hace que estos procesos no sean viables si el número de piezas a fabricar no es lo suficientemente elevado para su amortización.

- **Mantenimiento de los polvos.** Algunos polvos son caros y difíciles de almacenar. Por ejemplo, los polvos de grano fino de aluminio, magnesio, titanio y circonio presentan riesgo de explosión.
- **Dificultades térmicas en el proceso de sinterizado.** Éstas aparecen con materiales con un bajo punto de fusión.

1.2.3 APLICACIONES PRINCIPALES DE LA PULVIMETALURGIA

Como ya se ha descrito anteriormente, la pulvimetalurgia ofrece la posibilidad de fabricar altos volúmenes de producción con un coste menor que otras técnicas, debido a la minimización de los requerimientos post-producción como el mecanizado o acabado de las piezas. Estas características inherentes a la técnica, ofrecen mayores ventajas en términos del uso del material, minimizando el desperdicio del mismo con el consiguiente ahorro de energía y moderando el impacto medioambiental [20, 23].

Una de las aplicaciones más frecuentes es la fabricación de piezas para la **industria del automóvil** debido a las buenas tolerancias a la calidad del acabado superficial obtenida en las piezas finales. Entre otras, podemos citar las **piezas autolubricadas**, piezas de dimensiones medias, como los cojinetes, que aprovechan la porosidad generada en este tipo de conformado para retener lubricante en sus poros. Para introducir el lubricante en la pieza, primero se extrae el gas de la misma y a continuación se introduce en un baño de aceite que hará que el fluido rellene los poros. Éste irá saliendo a medida que sea necesario a lo largo de su vida útil.

Por otro lado, es una técnica ampliamente utilizada para el **procesado de materiales con elevado punto de fusión**. Por ello, desde sus inicios hasta la actualidad, ha sido utilizada para la fabricación de los filamentos de wolframio utilizados en la fabricación de bombillas.

La **industria** del llamado '**metal duro**' o '**carburo cementado**' también es una de las que más han requerido e impulsado el uso de la pulvimetalurgia. La fabricación de partículas cerámicas de carburo de wolframio unidas sobre una base metálica de cobalto (comúnmente denominado '**Widia**' por la compañía creadora, F. Krupp) es fundamental para la creación de materiales para herramientas de corte.

La cantidad de ventajas y posibles aplicaciones que presenta la pulvimetalurgia hace que el interés en el uso y mejora de dicha técnica sea creciente en la actualidad por parte de la Unión Europea, con el objetivo de llegar alcanzar en el futuro niveles competitivos en producción similares a los de Japón o Estados Unidos, especialmente en la industria de la automoción [21].

1.3 TÉCNICAS DE CONSOLIDACIÓN

Existen numerosas técnicas de compactación de polvos según las propiedades requeridas. En este proyecto se ha utilizado una de las más novedosas, denominada compactación en caliente asistida por campo eléctrico (Field Assisted Hot Pressing, FAHP) para obtener los materiales diseñados. La técnica FAHP se engloba dentro de los métodos basados en el proceso de sinterización activada (Field Assisted Sintering Technology, FAST). Dentro de estas técnicas modernas los métodos más empleados son los siguientes:

1.3.1 PRENSADO ISOSTÁTICO EN CALIENTE

También conocido como Hot Isostatic Pressing (HIP), se basa en la aplicación simultánea de presión y temperatura en un molde cerrado en atmósfera de argón o helio (Figura 11). Con esta técnica podemos fabricar piezas finales, aunque también pueden someterse a una gran variedad de procesos termomecánicos. Generalmente se obtienen productos muy densificados. En la actualidad, se están llevando a cabo varias mejoras tanto en la geometría del proceso como en los materiales y la geometría del molde, para garantizar propiedades excelentes y una calidad excepcional en la pieza final [24-28].

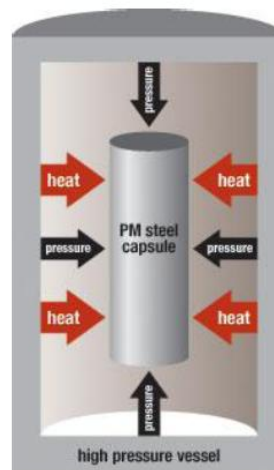


Figura 11. Esquema de la técnica HIP.

1.3.2 SINTERIZACIÓN MEDIANTE CORRIENTE ELÉCTRICA PULSADA

La técnica denominada Spark Plasma Sintering (SPS), se utiliza especialmente cuando queremos reducir el tiempo de procesamiento. Esta técnica aplica de forma simultánea presión, temperatura y corriente. Permite sinterizar y obtener propiedades mejores que con las técnicas convencionales como el prensado en caliente (Hot Pressing, HP), ya que se obtiene una microestructura homogénea con pequeño tamaño de grano. Además mejora la difusión y el flujo plástico por lo que se obtienen materiales densos a temperaturas inferiores a las de los métodos convencionales, facilitando el proceso de consolidación y aumentando la velocidad de operación. Otras ventajas son su reproducibilidad, su seguridad y fiabilidad, permitiendo obtener elevadas densidades en tiempos cortos de sinterización. Por otro lado, cuenta con una gran eficiencia térmica debido al calentamiento uniforme que experimenta, lo que hace posible que la sinterización sea compacta, homogénea y de alta calidad.

El equipo está formado por una máquina de sinterización con un eje vertical, un mecanismo de presurización, electrodos diseñados específicamente que incorporan un enfriador de agua, una cámara de vacío refrigerada por agua, un mecanismo de vacío, un generador especial DC-impulso de potencia de sinterización y, además, unidades de medida, de refrigeración, de visualización de la presión aplicada y de temperatura y varias unidades de bloqueo de seguridad[29-35], tal y como se muestra en la Figura 12.

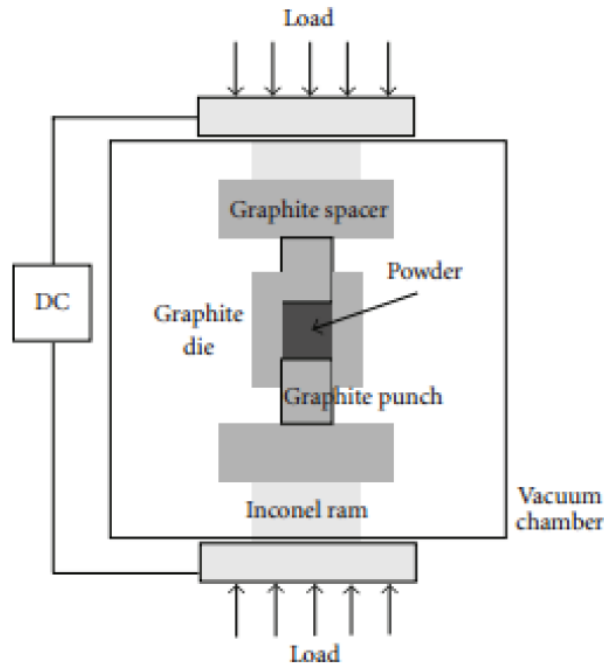


Figura 12. Esquema de la técnica SPS [36].

1.3.3 COMPACTACIÓN EN CALIENTE ASISTIDA POR CAMPO ELÉCTRICO

También denominada Field Assisted Hot Pressing (FAHP), ésta ha sido la técnica elegida para la consolidación de los aceros dúplex utilizados en este proyecto. Consiste de nuevo en la aplicación simultánea de presión y una corriente alterna (AC) de baja frecuencia. Los polvos introducidos en el sistema dentro de una matriz de grafito son calentados por efecto Joule debido a la corriente (en nuestro caso de 50 Hz) que se hace pasar por la muestra a través de los punzones, también de grafito. En el interior del sistema se crea una atmósfera de vacío que, junto con la presión y el calor generado, activa mecanismos de densificación favoreciendo la sinterización. La presión es aplicada de forma uniaxial empleando dos punzones móviles colocados en lados opuestos de la matriz, como aparece representado en la Figura 13, donde P muestra la presión, Q la corriente aplicada y TC1 y TC2 los termopares de control de temperatura del punzón y la matriz respectivamente. La cantidad de corriente que se hace pasar por la muestra es regulada automáticamente por el sistema en respuesta a la diferencia entre la temperatura programada teóricamente y la temperatura real de la muestra medida por el termopar insertado en el punzón por el que se introduce la

corriente. Los registros de temperatura están sincronizados de manera que son medidos en intervalos en los que el paso de corriente está momentáneamente desactivado.

La técnica FAHP es una alternativa especialmente interesante ya que presenta densidades finales de aproximadamente el 95 % de la densidad teórica y los tiempos de sinterización son relativamente cortos (alrededor de 20 minutos dependiendo del tipo de material), lo que da lugar a un incremento en la productividad a temperaturas inferiores que otros métodos. Por último, la mejora en la unión de las partículas permite la obtención de productos de alta calidad microestructural y propiedades mecánicas superiores [36-39].

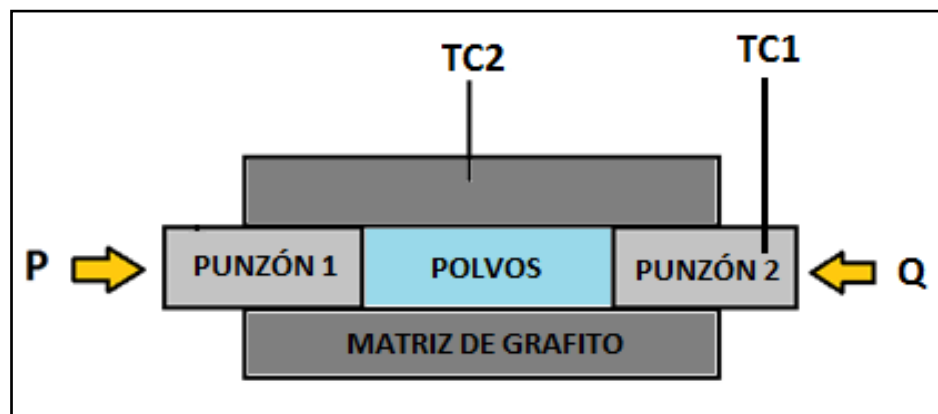


Figura 13. Esquema de la técnica FAHP.

Capítulo 2.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

En este trabajo, se va a llevar a cabo el diseño y la caracterización microestructural y mecánica de tres aceros inoxidables de tipo dúplex procesados por vía pulvimetalúrgica, en la que se ha empleado una novedosa técnica de sinterización denominada compactación en caliente asistida por campo eléctrico (Field Assisted Hot Pressing, FAHP). Se partirá inicialmente de mezclas de polvo austenítico (60 % en peso) y ferrítico (40 % en peso) de distintas morfologías y tamaños.

El objetivo fundamental es llevar a cabo una profunda caracterización de los tres aceros inoxidables dúplex diseñados y obtenidos por esta nueva vía con el fin de determinar si los materiales así procesados presentan buenas propiedades mecánicas para su posible aplicación en la industria.

Asimismo, un segundo objetivo, será estudiar y limitar la aparición de una interfase entre la ferrita y austenita que supondría un detrimento de las propiedades mecánicas de dichos aceros y que ha sido observada en estudios previos, en los que los aceros inoxidables dúplex eran obtenidos por vías convencionales de procesamiento que incluían la consolidación mediante la aplicación de presión y la posterior sinterización aplicando un incremento de temperatura en bajo vacío.

Para analizar el éxito de esta investigación y la consecución de dichos objetivos, se llevarán a cabo los análisis detallados a continuación:

- ✓ Estudio de la microestructura mediante técnicas de microscopía electrónica.
- ✓ Análisis composicional mediante energía dispersiva de Rayos X (EDX).
- ✓ Estudio de la dureza del material: microdurezas y nanoindentación.
- ✓ Análisis del comportamiento a tracción y determinación de propiedades mecánicas: ensayos de tracción y estudio de las superficies de fractura, estudio fractográfico.

Capítulo 3.

MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL

3 MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL DE PARTIDA

Para llevar a cabo este proyecto se han utilizado cuatro tipos de polvo diferentes:

- ✓ Acero inoxidable austenítico 316L (atomizado en gas).
- ✓ Acero inoxidable austenítico 304L (atomizado en agua).
- ✓ Acero inoxidable ferrítico 430L (atomizado en gas).
- ✓ Acero inoxidable ferrítico 430L HC (atomizado en agua).

Todos los polvos fueron suministrados por la empresa Coldstream (Bélgica), perteneciente al grupo HÖGANÄS AB de Suecia, cuya composición se muestra en la Tabla III.

Tabla III. Composición del polvo de partida (% en peso).

	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Si	%Mn	%Cu	%Fe
316L	0.02	16.10	13.55	2.24	0.87	0.17	0.02	Bal.
304L	≤0.03	18.0-20.0	10.0-11.0	----	≤0.75	≤2.0	----	Bal.
430L	----	16.0	0.2	0.01	0.88	----	----	Bal.
430L HC	≤0.04	16.0-18.0	----	----	≤1.0	≤1.0	----	Bal.

El acero inoxidable **316L**, es un acero de tipo austenítico atomizado en gas cuyas partículas son menores de 22 μm . Se trata de un acero no magnético y completamente prealeado. Es el acero inoxidable más utilizado para la fabricación de piezas por medio de pulvimetalurgia debido a su elevada resistencia a la corrosión y a sus propiedades físicas. Este acero es especialmente resistente al ataque de soluciones que contengan iones cloruro [40].

El acero inoxidable **304L** es un acero austenítico, atomizado en agua cuyas partículas son de tamaño menor de 114 μm . Presenta una buena resistencia a la corrosión y no es templable ni magnético, pero puede ser fácilmente trabajado en frío

y soldado, lo que le confiere unas propiedades adecuadas para ser utilizado en distintas industrias como, por ejemplo, la industria alimenticia, minera y de construcción entre otras [41].

El acero inoxidable **430 L** es un acero ferrítico, atomizado en gas. Sus partículas son de un tamaño menor de 17 μm . Posee una buena resistencia a la corrosión en ambientes corrosivos, exposiciones atmosféricas y ante gases sulfurosos. Se emplea en la fabricación de electrodomésticos, menaje y cuberterías [42].

El acero inoxidable **430L HC** también es de tipo ferrítico y posee unas características similares al 430L descrito anteriormente, aunque está atomizado en agua, lo que hace que sus partículas tengan formas más irregulares y un tamaño siempre inferior a 76 μm .

3.2 ANÁLISIS DE LOS POLVOS

Para llevar a cabo la caracterización de los polvos utilizados, se han empleado dos técnicas diferentes. Por un lado, se ha realizado el análisis de la distribución del tamaño de partícula con la técnica de difracción láser y, por otro, para observar la geometría y microestructura del polvo de partida, se ha empleado el equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscope, SEM).

3.2.1 MEDIDA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Para determinar el tamaño de partícula se utilizó la técnica de difracción láser mediante el equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instrument (Figura 14). Las medidas se realizaron en ambiente húmedo mediante la unidad de dispersión Hydro 2000 utilizando como medio dispersante el agua. Este método, permite analizar el tamaño de partícula basándose en el principio de que cada partícula dispersa la luz de forma diferente en función de la forma, el tamaño y las propiedades ópticas de las mismas. Debido a que no todas las partículas son de forma esférica, se utiliza el criterio de diámetro equivalente, el cual consiste en determinar el diámetro con el que la partícula esférica dispersa el haz.

Los avances ingenieriles en el software de este equipo permiten también el control del sistema durante el proceso de medición y analizar los datos, pudiendo calcular la distribución del tamaño de partícula de forma rápida y automática. El programa obtiene tres medidas de cada muestra y realiza la media aritmética entre las tres para obtener la medida final.

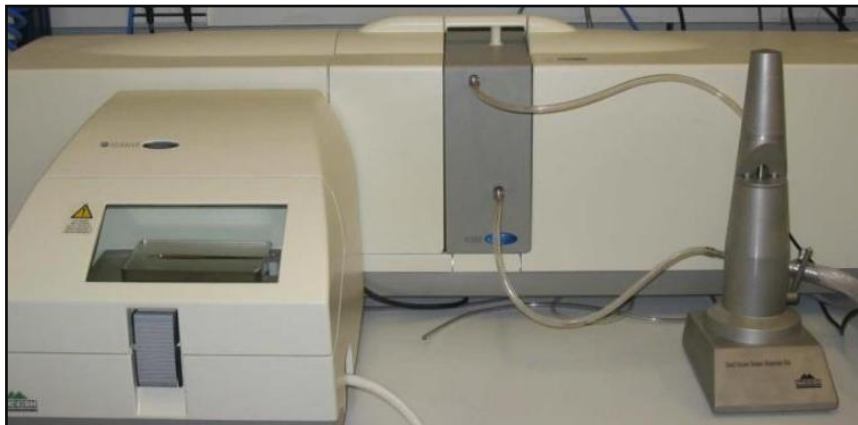


Figura 14. Analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000, Malvern Instrument.

Cada vez que estudiamos el tamaño de partícula de una muestra con esta técnica, analizaremos tres parámetros que nos proporciona el equipo al final del proceso [43]:

- ✓ **d_{10}** : parámetro que expresa el diámetro por debajo del cual están el 10 % de las partículas del polvo introducido.
- ✓ **d_{50}** : parámetro que expresa el diámetro por debajo del cual están el 50 % de las partículas del polvo introducido.
- ✓ **d_{90}** : parámetro que expresa el diámetro por debajo del cual están el 90 % de las partículas del polvo introducido. Es el parámetro más importante de los tres obtenidos ya que debido al porcentaje analizado es el que más se asemeja al diámetro real de partícula.

De cada análisis, el equipo genera un documento en el que muestra estos tres parámetros, una tabla con todos los datos obtenidos y una gráfica en forma de campana de Gauss (técnica utilizada para la obtención de los datos numéricos) centrada en el valor del tamaño de partícula medio. Consideraremos los datos

obtenidos como válidos siempre y cuando el peso residual (*Weighted Residual*) sea menor del 1 %.

3.2.2 GEOMETRÍA Y MICROESTRUCTURA DEL POLVO DE PARTIDA

Para el análisis microestructural y de geometría tanto del polvo como de las probetas del material ya consolidado se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX) modelo EVO MA15-Oxford INCA 330 (Figura 15).



Figura 15. Microscopio electrónico de barrido SEM EVO MA-15 (Zeiss).

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones para la obtención de imágenes. Estos electrones son acelerados en un campo eléctrico dentro de la columna del microscopio con una diferencia de potencial entre 1000 y 30000 voltios. Este haz de electrones acelerados sale del cañón y se enfoca mediante las lentes condensadora y objetivo, cuya función es reducir la imagen del filamento y aumentar la resolución. Las bobinas deflectoras barren el haz punto por punto y línea por línea para la posterior obtención de la imagen final [36, 44].

Para el correcto funcionamiento de este equipo, es necesario que las muestras a analizar sean conductoras. En caso de que no lo sean, se utiliza cinta de carbono o metales conductores sobre las muestras para facilitar su conductividad eléctrica. Los electrones son acelerados por voltajes pequeños para muestras sensibles o muy aislantes, por el contrario, los voltajes más altos se utilizan para muestras formadas

por materiales conductores, como por ejemplo metales. En nuestro caso, hemos utilizado un voltaje de 20 kV para la obtención de las imágenes de todo el proyecto.

Estos equipos trabajan en condiciones de vacío para evitar la desviación de los electrones debida a la existencia de aire. Las imágenes se pueden obtener con dos tipos de detectores de electrones diferentes: el de electrones secundarios (electrones con energía inferior a 50 eV, SE1) y más cercanos a la superficie con los que se obtendrá la información topográfica; el segundo detector disponible es el de electrones retrodispersados (Backscatter Diffraction, BSD), para zonas más profundas, con el que se analizará la composición química de la muestra por contraste.

Este tipo de microscopios tienen una gran profundidad de campo, lo que permite el enfoque de una gran parte de la muestra y, a su vez, la obtención de imágenes de alta resolución de la misma a gran número de aumentos.

3.3 MEZCLAS DISEÑADAS Y HOMOGENEIZACIÓN DEL POLVO

Las mezclas de los aceros diseñados en este proyecto y su homogeneización se han llevado a cabo en una túrbula, donde se ha introducido cada mezcla durante 15 minutos aproximadamente. La túrbula es una máquina rotatoria que utiliza la cinemática de inversión para la mezcla de sólidos y líquidos. El movimiento seguido es un movimiento tridimensional que combina un movimiento en forma de ocho con rotación, que hace que las partículas se encuentren continuamente en un movimiento rítmico y pulsante. Este tipo de mezcladoras se utiliza cuando se necesita preparar mezclas representativas de polvos en el menor tiempo posible. Se obtienen mezclas de alta calidad, sin efectos de segregación independientemente de las características del polvo introducido [45].

Se han realizado tres mezclas diferentes dependiendo del tipo de acero inoxidable dúplex diseñado, aunque todas tienen en común que están formadas por un 40 % en peso de acero inoxidable ferrítico y un 60 % en peso de acero inoxidable austenítico (Tabla IV).

Tabla IV. Mezclas diseñadas de polvos de aceros inoxidables (% en peso).

MEZCLA	60 % - Austenítico (γ)	40 % - Ferrítico (α)
Mezcla 1 (γ Fino - α Fino)	316L - Atomizado en gas	430L - Atomizado en gas
Mezcla 2 (γ Grueso - α Fino)	304L - Atomizado en agua	430L - Atomizado en gas
Mezcla 3 (γ Fino - α Grueso)	316L - Atomizado en gas	430L HC - Atomizado en agua

A partir de estas tres mezclas de polvos, se llevarán a cabo las consolidaciones y se estudiarán las propiedades de los aceros inoxidables dúplex obtenidos.

3.4 CONSOLIDACIÓN DEL POLVO

Para la consolidación de las tres mezclas de polvos se ha empleado la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP), descrita previamente en el apartado 1.3.5.

➤ **Equipo utilizado**

Para llevar a cabo la sinterización se ha empleado el equipo Gleeble 3800 de la empresa Dynamic System Inc. Este equipo, habitualmente es utilizado para realizar simulaciones físicas y ensayos termomecánicos en distintos materiales aunque en esta investigación se ha elegido para llevar a cabo la consolidación de los aceros inoxidables dúplex. El equipo y el esquema del montaje de la matriz y los punzones quedan representados en las Figuras 16, 17.



Figura 16. Gleeble 3800, Dynamic System Inc.

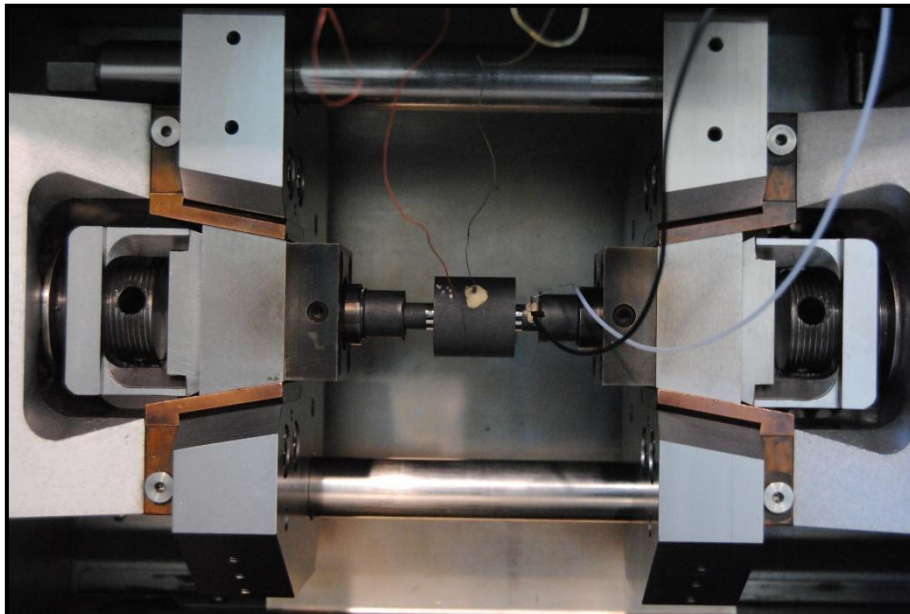


Figura 17. Esquema del montaje experimental para consolidar por FAHP en cámara de vacío.

➤ Preparación del ensayo

Los componentes necesarios para la realización de los ensayos de consolidación son: una matriz y dos punzones de grafito, dos termopares, portacables para los termopares, cemento de alta temperatura y lámina de wolframio de alta pureza.

Las **matrices** utilizadas en todos los ensayos son cilíndricas y de grafito. Tienen 18 mm de diámetro interior, 58 mm de diámetro exterior y 30 mm de profundidad. La matriz tiene un orificio lateral por el que se introduce el portacables 18 mm con el termopar correspondiente, quedando el termopar a 2 mm de los polvos que están siendo consolidados, para realizar la medida de la temperatura de la muestra durante el ensayo (Figura 18).

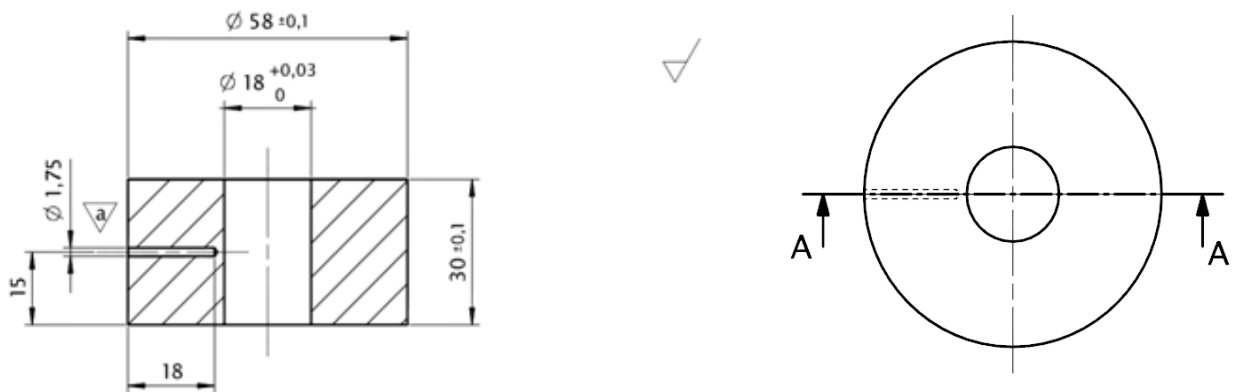


Figura 18. Plano de la matriz utilizada para la consolidación mediante FAHP.

Los **punzones** utilizados son de grafito y tienen 17.95 mm de diámetro y 20 mm de profundidad. También tienen un orificio lateral de 7mm de profundidad para introducir el termopar para la medida de la temperatura (Figura 19).

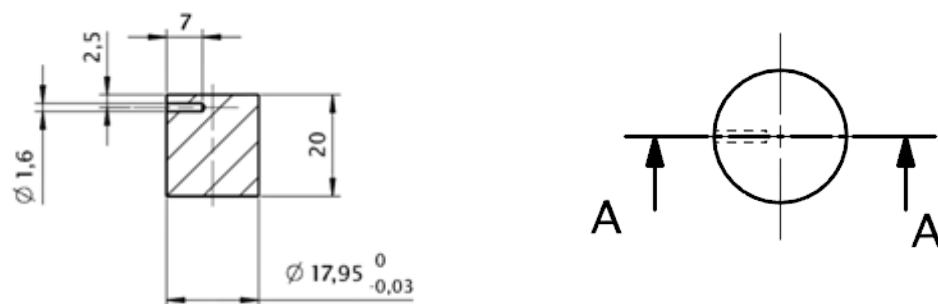


Figura 19. Plano de los punzones utilizados para la consolidación mediante FAHP.

Los **termopares** son de tipo R (platino rodio/platino): el conductor negativo está formado por un alambre de platino y el positivo por un alambre de una aleación que contiene 87 % de platino y 13 % de sodio. Este tipo de termopares soportan temperaturas hasta 1450°C. Poseen una buena resistencia a la oxidación, pero su uso en atmósferas reductoras no está aconsejado por su fácil contaminación con el hidrógeno y nitrógeno, lo que modifica su respuesta. Su coste es considerablemente elevado, lo que limita su uso en gran medida [46,47].

Los dos termopares utilizados para la medición de la temperatura (uno en el punzón y otro en la matriz), son introducidos en un **portacables** y sellados en ambos orificios con **cemento** resistente a alta temperatura para evitar que se muevan mientras se realiza el ensayo.

Generalmente, se emplean láminas de grafito que se interponen entre el utillaje de grafito y los polvos a consolidar para evitar que el material una vez consolidado se adhiera a la matriz y los punzones y haya que cambiarlos después de cada ensayo. Según estudios realizados previamente [36, 38-39], la utilización de estas láminas de grafito en el proceso de consolidación, especialmente en el caso de los aceros inoxidables, puede influir negativamente en las propiedades finales del material debido a la posible difusión de carbono de la lámina hacia el material, lo que crearía precipitados de este elemento fragilizando la muestra final. Para evitar este hecho, en cada ensayo se interpone entre los útiles de grafito y los polvos a consolidar una fina **lámina de wolframio de alta pureza (>99.97%)** de 25 µm de espesor que evita la difusión de carbono hacia el material reduciendo así la anisotropía microestructural del material.

➤ **Condiciones del ensayo**

Los ensayos realizados para todas las muestras tienen las siguientes características. La muestra se encuentra inicialmente precargada a una presión de 5 MPa (130 kgf). A continuación se calienta la muestra a una velocidad de 100 °C/minuto hasta alcanzar la temperatura de 600 °C, punto en el que se detiene el calentamiento de la misma e incrementamos la presión hasta alcanzar los 50 MPa (1300 kgf). Una vez alcanzada la presión requerida, continuamos con el calentamiento hasta la

temperatura de sinterización. Una vez alcanzada la temperatura de consolidación seleccionada, ésta se mantiene simultáneamente con la presión durante 10 minutos. Pasados estos 10 minutos, se detiene el calentamiento y la presión se mantiene durante 15 minutos más mientras se lleva a cabo el enfriamiento dentro de la cámara.

En este proyecto, hemos realizado dos tipos de ensayos:

1) Temperatura de sinterización: 1100°C. Al observar las muestras obtenidas por técnicas de microscopía (SEM), se ha comprobado que las muestras no habían llegado a completar la sinterización a esta temperatura, presentando una baja densificación, por lo que se decidió aumentar la temperatura 150 °C más.

2) Temperatura de sinterización: 1250 °C. En este caso, al realizar el análisis completo de los aceros dúplex obtenidos, se determinó que la sinterización sí había sido completada, por lo que el resto del estudio y caracterización de los materiales obtenidos se realizó sobre estas muestras.

En las Figuras 20 y 21 se pueden observar los ciclos de presión y temperatura aplicados a las muestras para ambas temperaturas de sinterización.

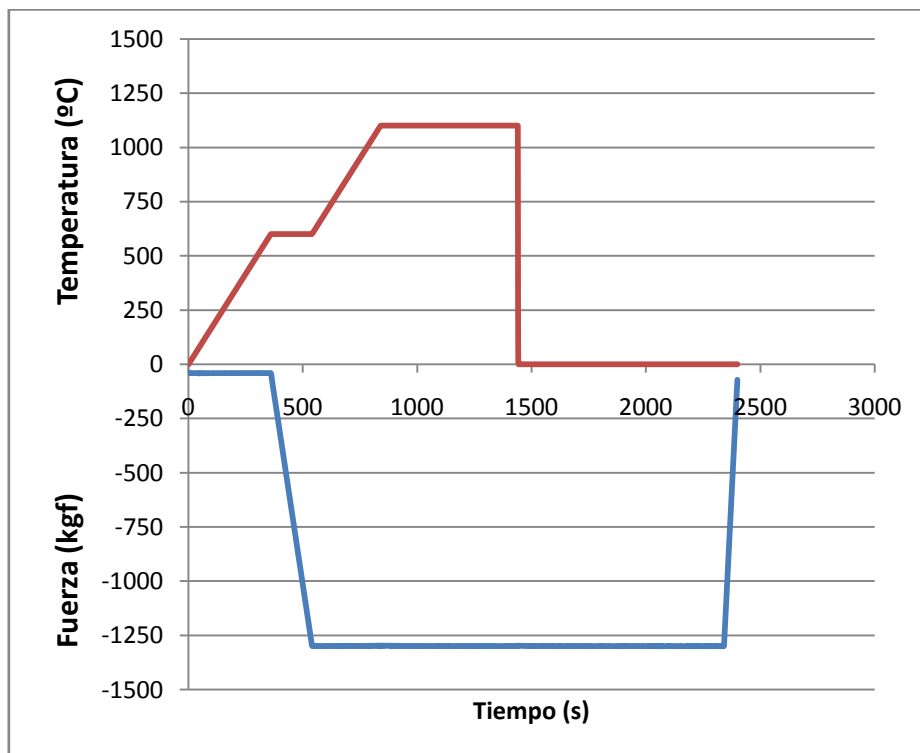


Figura 20. Ciclo de temperatura y presión de los ensayos de consolidación a 1100 °C.

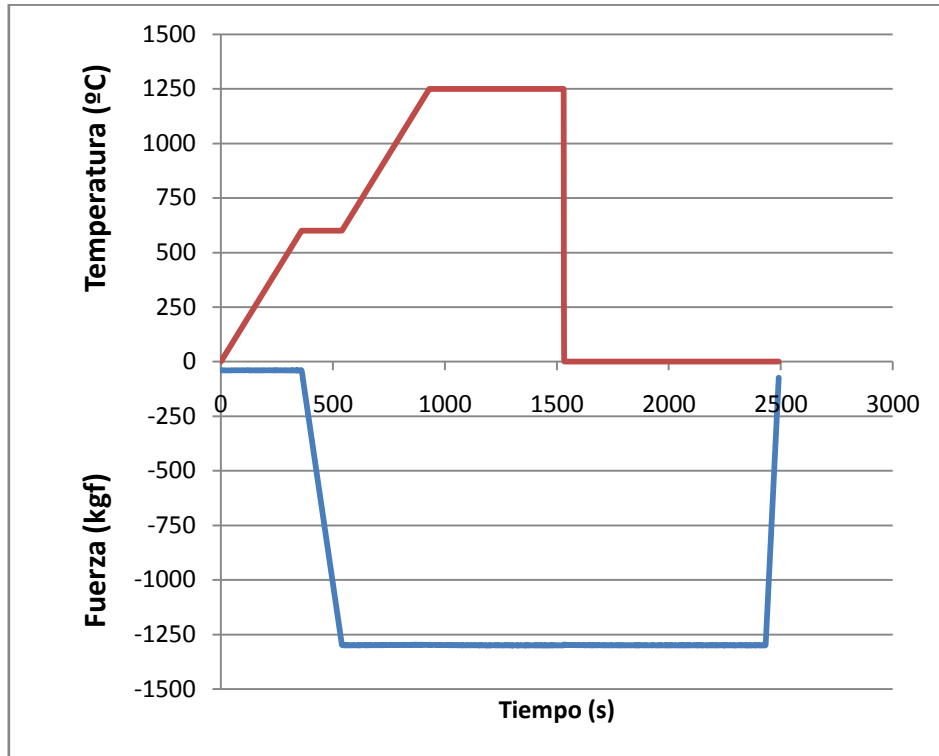


Figura 21. Ciclo de temperatura y presión de los ensayos de consolidación a 1250 °C.

Las probetas obtenidas tras la sinterización tienen un diámetro aproximado de 17.95 mm y una altura variable entre 7.45 y 7.60 mm dependiendo de la mezcla ensayada(Figura 22).

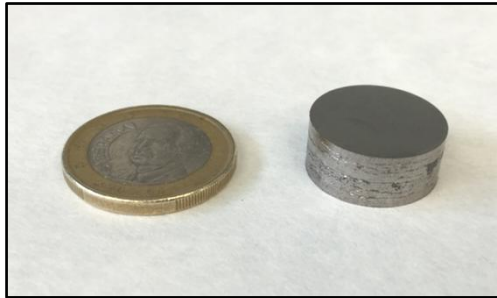


Figura 22. Ejemplo de acero inoxidable dúplex sinterizado por FAHP.

Para hallar la cantidad de polvo que debemos introducir en la matriz aplicamos la Ecuación 1, para lo que hemos asumido una densidad aproximada del acero inoxidable de 7.8 g/cm³ y un espesor de probeta próximo a 7.3 mm:

$$\rho = \frac{m}{v} ; m = \rho \cdot v = \rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h = 7.8 \frac{g}{cm^3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{1.795cm}{2}\right)^2 \cdot 0.73cm \approx 14.5 g(1)$$

Siendo ρ la densidad del acero, m su masa, r el radio y h la altura de la probeta.

Por lo tanto, en cada ensayo se ha introducido una cantidad de **14.5 gramos de polvo de cada mezcla** previamente diseñadas en la Tabla IV.

3.5 PREPARACIÓN METALGRÁFICA DE LAS MUESTRAS

Una vez consolidado el polvo, se han preparado muestras metalográficas para el estudio mediante diferentes técnicas de caracterización microestructural. Dicha preparación consiste fundamentalmente en cuatro etapas:

1) Corte transversal de las probetas con una máquina convencional de corte de disco. La velocidad de avance elegida para efectuar el corte es de 0.010 mm/s y el disco de corte es de corindón.

2) Embutición en baquelita de las mismas.

3) Desbaste manual de la superficie.

4) Pulido con pasta de diamante a 6 μm , 3 μm , 1 μm y, por último, gel de sílice para el pulido final de tamaño 0.04 μm .

Una vez terminado el proceso, para revelar la microestructura de los aceros dúplex consolidados y hacer posible su visualización mediante microscopía electrónica, se ha utilizado el siguiente ataque químico, compuesto por:

- ✓ 2 gramos de CuCl.
- ✓ 40 mL de HCl.
- ✓ 60 mL de metanol (CH_3OH).

3.6 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Para llevar a cabo el análisis microestructural y composicional de las muestras, se han empleado tres métodos:

3.6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para la caracterización microestructural y la obtención de imágenes de alta resolución, hemos empleado el microscopio electrónico de barrido modelo EVO MA15 con un voltaje de 20 kV, cuyo funcionamiento hemos descrito previamente en el apartado 3.2.2 (Figura 15).

Para un completo análisis de todas nuestras muestras, emplearemos ambos modos del equipo: Electrones Secundarios (SE1) con el que determinaremos las diferencias topográficas y Electrones Retrodispersados (Backscatter Difracción - BSD), que nos ayudará a determinar las diferencias composicionales entre distintas fases.

3.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE EMISIÓN DE CAMPO Y DE BARRIDO (FEG-SEM)

Para la obtención de imágenes de alta resolución y para el desarrollo de análisis composicionales (EDX), se ha empleado el Microscopio Electrónico de Emisión de Campo (FEG) modelo FEG-Helios Nanolab 600i FEI (Figura 23).



Figura 23. Microscopio Electrónico de Emisión de Campo (FEG) modelo modelo FEG-Helios Nanolab 600i FEI.

Se trata de un equipo "dual beam" con haz de iones focalizados y microscopio electrónico de barrido, FIB-FEG SEM completamente equipado con un detector STEM, microanálisis de rayos X (EDS) y difracción de electrones retrodispersados (EBSD) para realizar análisis 3D microestructural, químico y de orientación cristalográfica [44].

3.6.3 MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDX)

Por último, para el análisis composicional de las muestras, hemos utilizado el sistema de microanálisis mediante energía dispersiva (EDX, Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) con los equipos EDX Oxford Instruments X Max, integrado en el Microscopio Electrónico de Emisión de Campo (Field Emission Gun microscope - FEG), y el equipo Oxford modelo INCA 330, integrado en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). El análisis ha sido puntual, con haz estacionario y se llevó a cabo mediante un detector que tiene la capacidad de analizar semicuantitativamente la composición química de las fases.

3.7 ENSAYO DE DUREZA VICKERS

Para la determinación de la microdureza de los aceros inoxidables dúplex sinterizados en el presente trabajo de investigación, se han llevado a cabo ensayos de dureza Vickers. Para este tipo de ensayos se utilizó un equipo de microdurezas, modelo SHIMADZU HMV-2 (Figura 24) y se realizaron medidas en distintas zonas de las muestras con una carga de 9.8 N (1 kg), aplicada durante 10 segundos.



Figura 24. Microdurómetro SHIMADZU HMV-2.

La dureza del material se puede definir como la resistencia superficial que presenta un material frente a la deformación plástica. Mediante este tipo de ensayos, se puede realizar la caracterización mecánica de un material de manera rápida, económica y sencilla [48, 49]. Existen diversos tipos de ensayos de dureza dependiendo de la carga aplicada, el tipo de indentador o la huella establecida por el mismo. En este caso, se ha elegido el ensayo de dureza Vickers, dado que es el método más difundido para la medida de durezas de prácticamente todos los materiales metálicos, independientemente de su estado y espesor. En este análisis, se realizan huellas mediante un indentador piramidal de base cuadrada, con un ángulo de 136° entre caras opuestas (Figura 25). Este indentador es de diamante y queda impresa su huella en la superficie mediante la aplicación de una fuerza perpendicular a la superficie de valor conocido y fijado previamente. El valor de la dureza será obtenido mediante las medidas de las diagonales de la huella. Se calcula con el área superficial de la misma, utilizando la Ecuación (2):

$$HV \text{ (Dureza Vickers)} = \frac{2 \cdot F \cdot \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = \frac{1.85437 \cdot F}{d^2} \quad \text{Ec. (2)}$$

Siendo F la fuerza en kgf y d la media aritmética entre las diagonales d_1 y d_2 expresadas en mm.

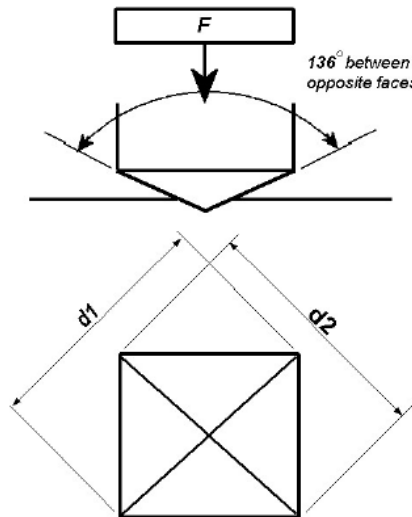


Figura 25. Esquema representativo del ensayo de dureza Vickers.

3.8 NANOINDENTACIÓN

➤ Descripción del equipo

Para llevar a cabo el proceso de nanoindentación, se ha empleado el equipo Hysitron 950 TriboIndenter, que utiliza un sistema de carga axial basado en un transductor piezoeléctrico y un indentador formado por un sistema de sensores capacitivos. El indentador contiene una base de granito que soporta el resto de componentes del sistema y está fijado en un sistema de aislamiento con vibración activa. Dicho equipo, cuenta con dos ejes X, Y automáticos montados en la parte superior de la base del TriboIndenter, mientras que el eje Z está montado en el puente de granito. El soporte de la muestra es conectado directamente al soporte de los ejes XY. El Triboscanner (piezoescáner y transductor triaxial) y los componentes ópticos están montados sobre el eje Z. El posicionamiento es llevado a cabo por el piezoescáner triaxial dado que presenta una precisión mucho más elevada que la base XYZ y puede ser usado también para el estudio de la topografía antes y después de realizar las indentaciones.

El sistema completo está instalado en una cabina térmica y acústica que ha sido diseñada para minimizar la cantidad de ruido que puede introducirse en el sistema de

indentación durante el ensayo, lo que bloquea las corrientes de aire y proporciona la amortiguación térmica necesaria para ayudar a la correcta eliminación del ruido (Figura 26).

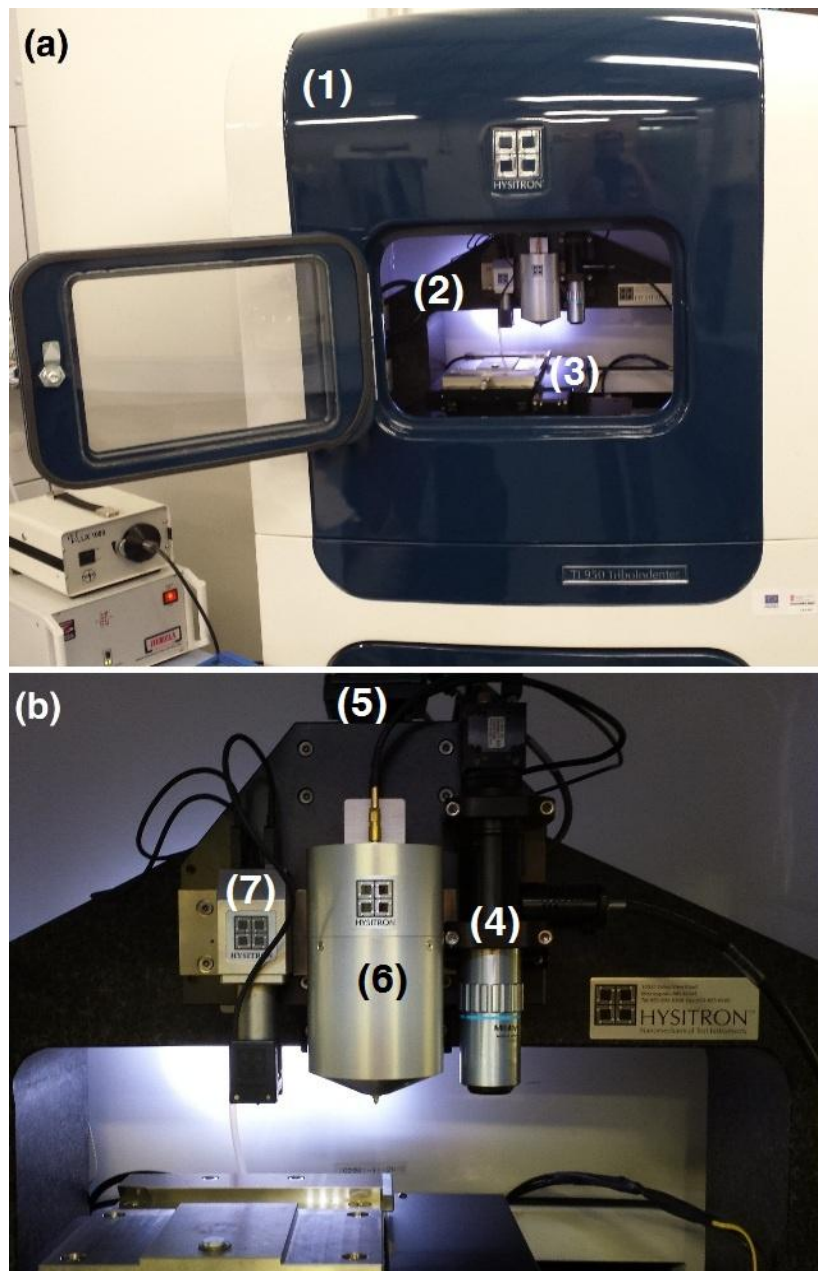


Figura 26. Nanoindentador Hysitron 950 Triboindenter:

a) Vista general del equipo. **b)** Parte interna de la cabina.

- (1)** Cabina acústica. **(2)** Puente de granito. **(3)** Base XY. **(4)** Objetivo óptico. **(5)** Base Z.
(6) Transductor de alta carga. **(7)** Triboescáner, formado por el piezoescáner y el transductor de baja carga.

➤ **Descripción de la técnica**

La nanoindentación permite medir la dureza y el módulo elástico de un material a partir de curvas carga-desplazamiento (Figura 27), obtenidas por la indentación de volúmenes pequeños de material con una punta de diamante de tamaño $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ y registrando los datos de fuerza y desplazamiento con una precisión de nanómetros.

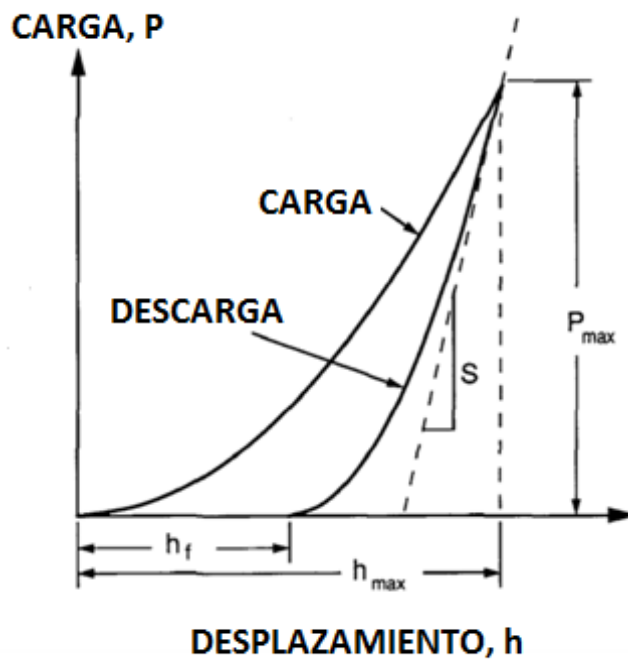


Figura 27. Esquema de la curva carga-desplazamiento obtenida con el nanoindentador [50].

Una parte de la superficie de contacto bajo carga puede que no sea deformada plásticamente, ya que hay una parte de recuperación elástica del material una vez retirada dicha carga. El área de contacto de las huellas para materiales elastoplásticos es calculada habitualmente siguiendo el modelo de Oliver y Pharr [50], donde la superficie de contacto es medida a partir de la profundidad de la indentación asumiendo comportamiento elástico en la descarga Ecuación 3.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} S \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde S es la rigidez calculada mediante la derivada de la carga con respecto al desplazamiento en el punto de máximo desplazamiento; A es el área proyectada del punto de contacto elástico calculada a partir de la función de área del indentador $A=f(h_c)$, que relaciona el área con la profundidad en el punto de contacto (h_c); y E_r es el llamado módulo elástico reducido para indentadores no rígidos, ya que incluye la contribución del indentador a la rigidez medida.

El módulo de Young (E) puede ser obtenido a partir de la Ecuación 4.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde ν es el coeficiente de Poisson relativo al material, E_i el módulo elástico del indentador y ν_i el coeficiente de Poisson del indentador.

Por último, la dureza (H) será determinada mediante la Ecuación 5.

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde P_{max} es la carga máxima aplicada en la indentación.

➤ Equivalencia entre dureza Vickers y dureza de indentación

Dado que la dureza de un material obtenida varía según el tipo de ensayo utilizado, la conversión entre escalas no es completamente exacta. Esto se debe a que es una propiedad del sistema y no una propiedad intrínseca del material.

La dureza de indentación H_{IT} es definida como la fuerza del ensayo dividida entre el área de contacto proyectada, Ecuación 6.

$$H_{IT} = F/A(h_c) \quad \text{Ec. (6)}$$

La superficie de contacto proyectada $A(h_c)$ es calculada a partir de la geometría del indentador y la rigidez del punto de contacto, ambas conocidas.

A partir de la norma ISO/DIS 14577-1.2 [51], el cociente entre el área superficial (A_s) y el área proyectada (A_p) es una constante para el método Vickers o el indentador modificado de Berkovich cumpliendo la Ecuación 7.

$$A_s/A_p = 26.43/24.5 = 1.08 \quad \text{Ec. (7)}$$

La longitud de la diagonal medida mediante un ensayo de dureza Vickers convencional está relacionada con el área proyectada en nanoindentación mediante la Ecuación 8.

$$d^2 = 2 A_p \quad \text{Ec. (8)}$$

que finalmente da lugar a la siguiente equivalencia entre dureza Vickers convencional y dureza obtenida mediante indentación, Ecuaciones 9 y 10.

$$H_V = 0.0945 \times H_{IT} \text{ (en MPa)} \quad \text{Ec. (9)}$$

$$H_V = 94.5 \times H_{IT} \text{ (en GPa)} \quad \text{Ec. (10)}$$

3.9 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Para la obtención de imágenes y datos sobre la profundidad de los aceros inoxidables dúplex previamente ensayados mediante nanoindentación, se ha empleado el Microscopio de Fuerzas Atómicas (Atomic Force Microscope, AFM) modelo Park XE-15 (Figura 28).



Figura 28. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) modelo Park XE-15.

El AFM es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica o incluso atómica. Como principal ventaja tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir y sin la necesidad de emplear vacío [44].

En este proyecto se utiliza esta técnica para el análisis de la topografía en modo contacto en aire, para estudiar las nanoindentaciones realizadas previamente con el equipo Hysitron 950 Triboindenter en los tres aceros inoxidable dúplex sinterizados.

3.10 ENSAYO DE TRACCIÓN

Los ensayos de resistencia a la tracción se han llevado a cabo en una micromáquina, Figura 29, que reproduce las condiciones de un ensayo de tracción convencional. Este tipo de ensayos, se realizan para determinar distintos parámetros que nos ayudan a caracterizar en profundidad los materiales, como, por ejemplo, la resistencia máxima a tracción (UTS: Ultimate Tensile Strength), el límite elástico, la resistencia a fractura y la deformación máxima a rotura. La norma reguladora de este tipo de ensayos es la ASTM E8 [52].

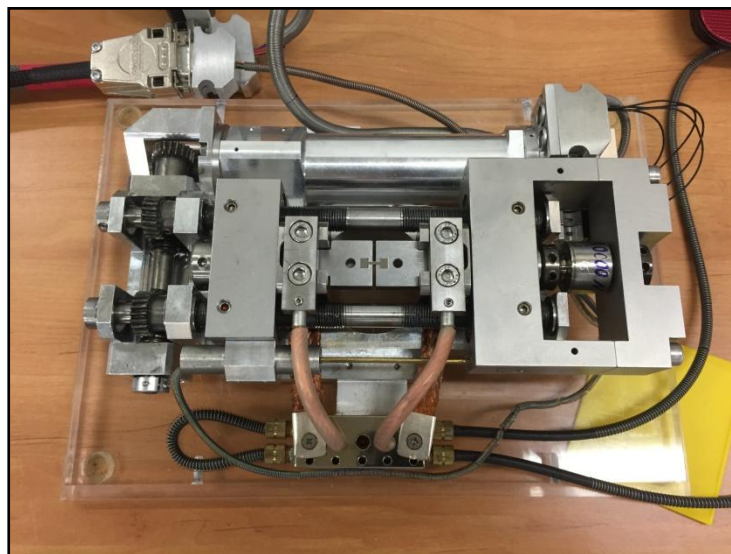


Figura 29. Micromáquina empleada en ensayos de tracción.

El ensayo consiste en la fijación de una microprobeta en la estructura de la micromáquina sobre la que, posteriormente, se aplicará una carga uniaxial a velocidad constante hasta que se produzca la rotura de la misma. El desplazamiento de los extremos de la micromáquina, d (μm), junto con la carga aplicada, F (N), serán medidos simultáneamente durante el ensayo, y, a partir de estos datos, se construirán posteriormente las curvas Tensión-Deformación ingenieriles.

Para llevar a cabo este estudio, se han ensayado tres probetas de cada acero inoxidable dúplex. Las probetas de tracción, de diámetro 17.95 mm, han sido obtenidas a partir de las muestras cilíndricas consolidadas mediante la técnica de electroerosión, para evitar la pérdida de material (Figura 30). La geometría es específica para estos ensayos de tracción. Las dimensiones quedan recogidas en la Figura 31.

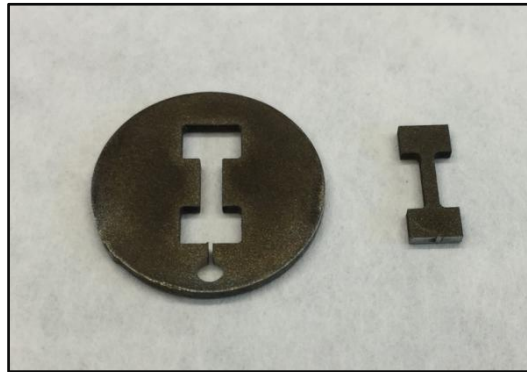


Figura 30. Microprobeta utilizada en los ensayos de tracción, obtenida por electroerosión.

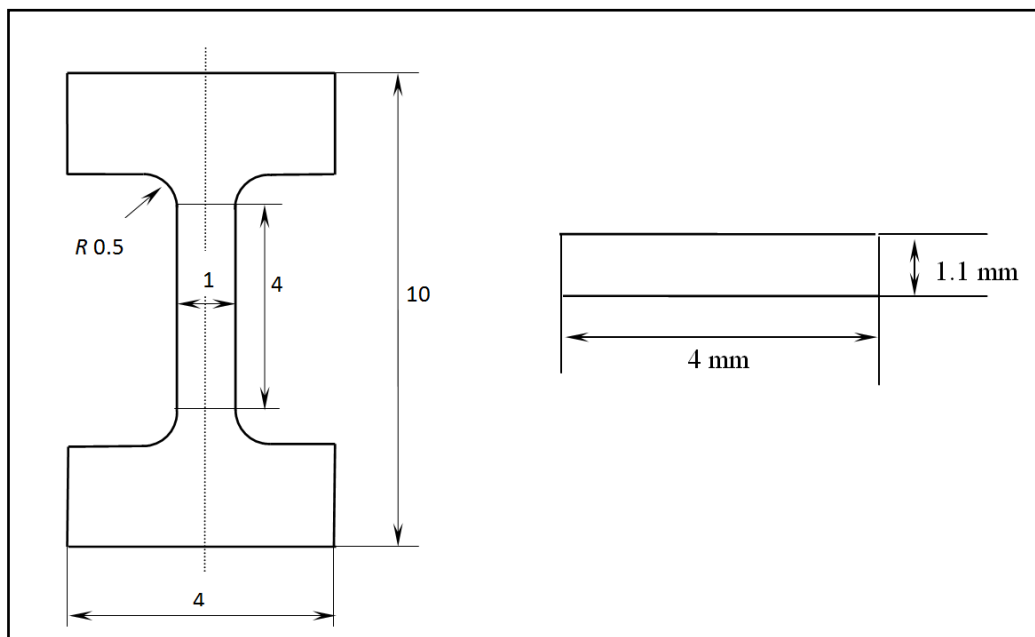


Figura 31. Dimensiones de las probetas de ensayos de tracción.

Para obtener las curvas de Tensión-Deformación ingenieriles y todos los parámetros analizados se han llevado a cabo los siguientes cálculos. En primer lugar, se ha hallado la superficie transversal de la probeta S_0 , Ecuación 11. A continuación se ha

calculado la tensión en cada uno de los puntos de medida σ , Ecuación 12. Por último, se ha calculado la deformación sufrida por la probeta en cada uno de esos puntos ε , Ecuación 13, donde l_0 es la longitud inicial del cuerpo de la probeta, 4mm.

$$S_0 = a \cdot e = 1 \text{ mm} \cdot 1.1 \text{ mm} = 1.1 \text{ mm}^2 \quad \text{Ec. (11)}$$

$$\sigma(\text{MPa}) = \frac{F(\text{N})}{S_0(\text{mm}^2)} \quad \text{Ec. (12)}$$

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{d(\text{mm})}{l_0(\text{mm})} \quad \text{Ec. (13)}$$

Con estos tres cálculos, se han representado los datos obtenidos de Tensión-Deformación ingenieriles en las gráficas, para la obtención de los parámetros siguientes:

- ✓ **Resistencia máxima a tracción, σ_{UTS} :** valor máximo de tensión obtenido.
- ✓ **Resistencia a fractura, $\sigma_{FRACTURA}$:** valor de tensión previo a la ruptura.
- ✓ **Deformación máxima, ε_{MAX} :** valor máximo de deformación obtenido.
- ✓ **Límite elástico, σ_0 :** trazamos una recta con la misma pendiente que la parte elástica de la curva de Tensión-Deformación a partir del punto 0.002 de deformación (0.2 %) y se calcula el punto de corte entre dicha recta y la curva de deformación.

3.10.1 ESTUDIO FRACTOGRÁFICO

Finalmente, después de llevar a cabo los ensayos de tracción de los tres aceros inoxidables dúplex sinterizados, se ha realizado un estudio de las superficies de fractura obtenidas utilizando de nuevo el microscopio electrónico de barrido (SEM). Dicho estudio aporta información sobre el tipo de fractura existente y sobre el carácter dúctil o frágil del acero dúplex objeto de esta investigación.

Capítulo 4.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLVO DE PARTIDA

Para llevar a cabo la caracterización de los polvos de partida se ha empleado la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de determinar su morfología y distribución, y la técnica de difracción láser, para el análisis de tamaño y distribución de partículas.

➤ **Acero inoxidable austenítico AISI 316L**

Como se puede observar en las micrografías de la Figura 32, las partículas de este acero atomizado en gas (ag) son finas y de forma esférica. El polvo de tamaño fino favorece la sinterización ya que, al incrementar la superficie de contacto, se activa en mayor medida la sinterización. Las aglomeraciones de polvo que observamos en las imágenes se forman debido al pequeño tamaño y la posible absorción de humedad [24, 53-58].

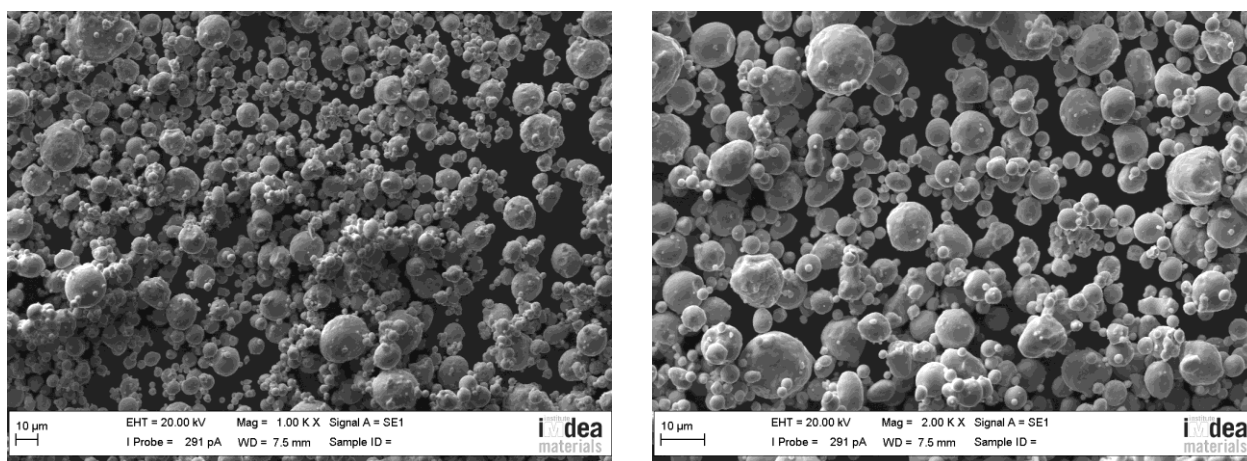


Figura 32. Micrografías electrónicas correspondientes al polvo de acero AISI 316L (ag).

La distribución del tamaño de partícula obtenida tras el análisis, se encuadra en la gráfica de la Figura 33. Además, los parámetros d_{10} , d_{50} y d_{90} están listados en la Tabla V.

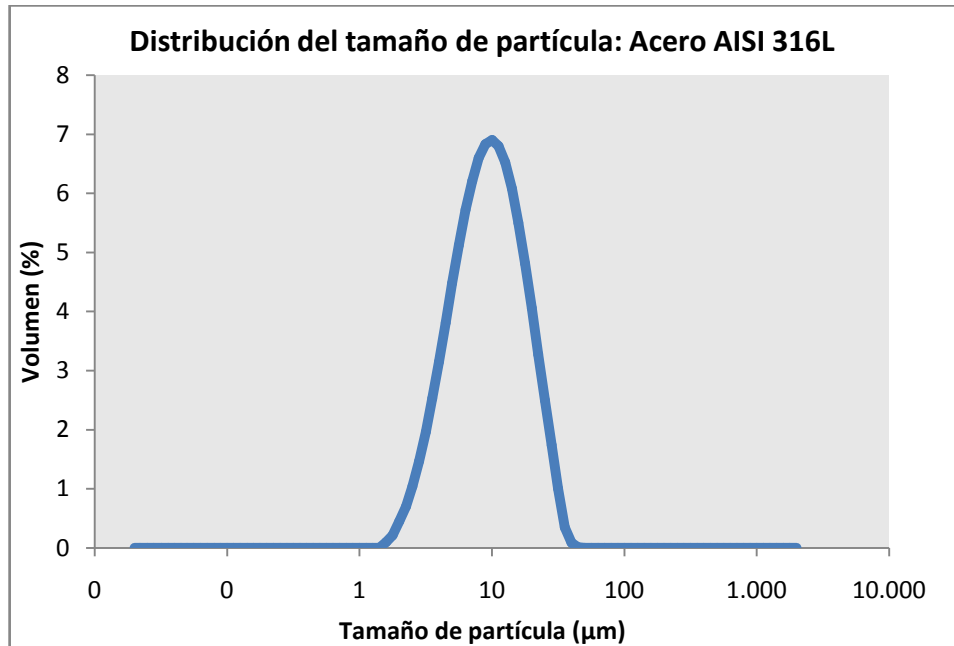


Figura 33. Distribución del tamaño de partícula del acero AISI 316L (ag).

Tabla V. Parámetros de distribución de tamaño de partículas del polvo AISI 316L (ag).

Acero	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
316L ag	4.24	9.96	21.74

A partir de estos resultados, se puede determinar que el tamaño de las partículas de este polvo de partida está por debajo de los 22 μm tal y como indicaba el proveedor.

➤ Acero inoxidable austenítico AISI 304L

En las imágenes SEM de la Figura 34, se puede apreciar la diferencia existente entre el polvo anterior, 316L (ag) y el analizado en este caso, 304L. Este polvo, está atomizado en agua (aa), por lo que presenta formas irregulares y un tamaño mayor.

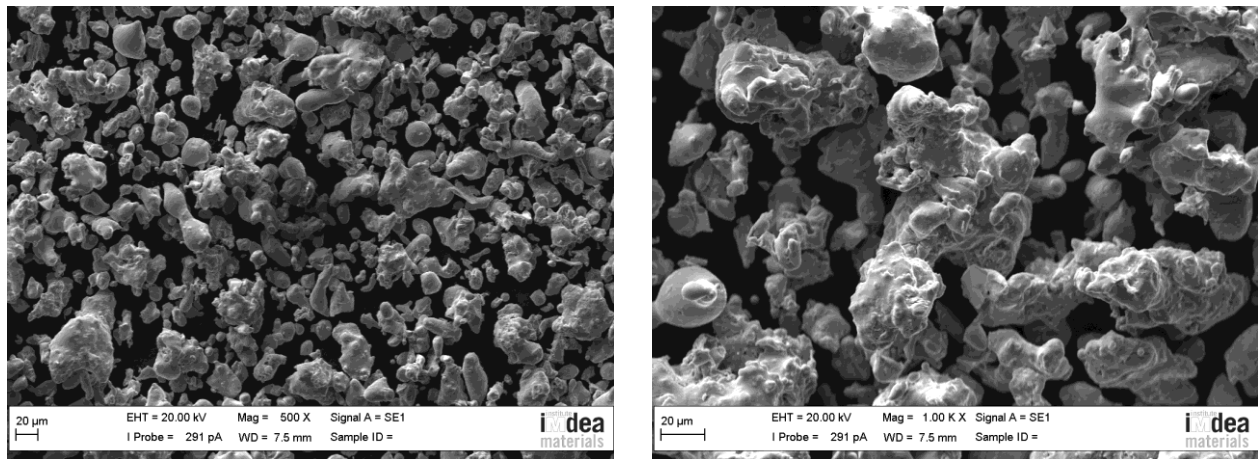


Figura 34. Micrografías electrónicas correspondientes al polvo de acero AISI 304L (aa).

Los parámetros d_{10} , d_{50} y d_{90} están representados en la Tabla VI. La distribución del tamaño de partícula obtenida tras el análisis, viene representada en la gráfica de la Figura 35.

Tabla VI. Parámetros de distribución de tamaño de partículas del polvo AISI 304L (aa).

Acero	d_{10} (µm)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)
304L aa	22.07	56.96	113.32

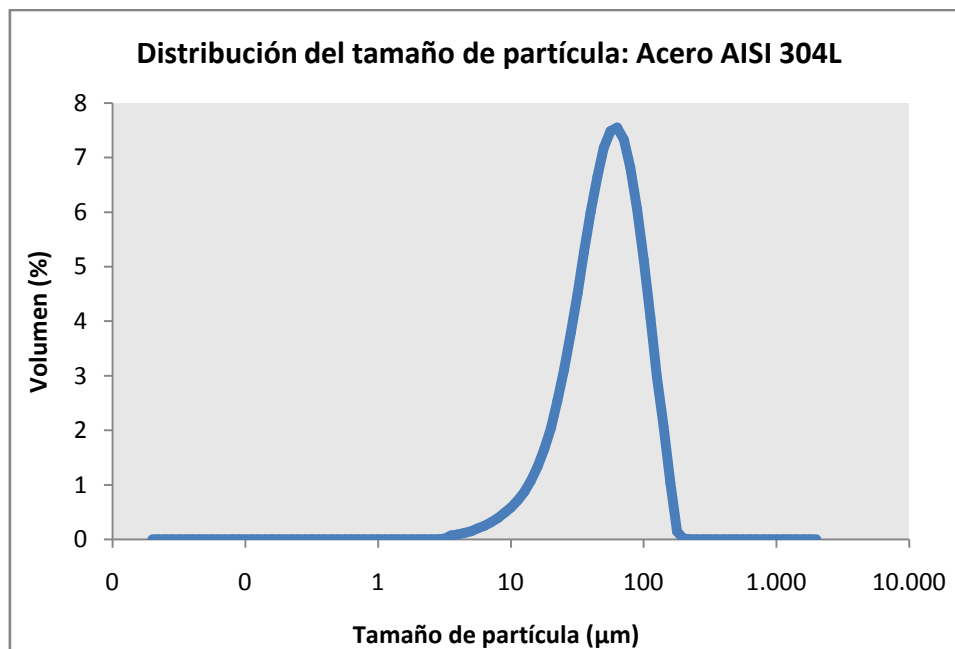


Figura 35. Distribución del tamaño de partícula del polvo AISI 304L (aa).

Del análisis realizado, podemos determinar que sus partículas, a pesar de tener una geometría irregular, tienen un tamaño medio aproximado de $63.04 \mu\text{m}$, un tamaño considerablemente superior al del polvo del acero AISI 316L, como ya habíamos mencionado previamente.

➤ **Acero inoxidable ferrítico AISI 430L**

Se trata de un acero ferrítico atomizado en gas, por lo que de nuevo se observa que presenta partículas esféricas de tamaño bastante regular y aún más pequeño que el acero austenítico AISI 316L (Figura 36). Según los datos representados en la Tabla VII, se trata de un polvo de tamaño aproximadamente menor de $17 \mu\text{m}$ ($d_{90} = 16.70 \mu\text{m}$), confirmando así las especificaciones del suministrador. La distribución de partículas se muestra en la Figura 37.

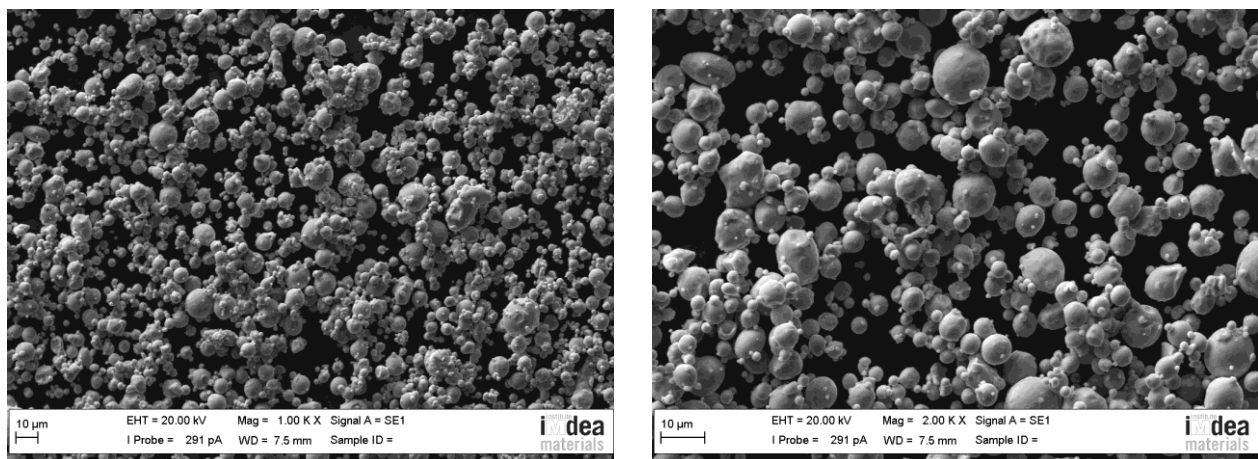


Figura 36. Micrografías electrónicas correspondientes al polvo de acero AISI 430L (ag).

Tabla VII. Parámetros de distribución de tamaño de partículas del polvo AISI 430L (ag).

Acero	$d_{10} (\mu\text{m})$	$d_{50} (\mu\text{m})$	$d_{90} (\mu\text{m})$
430L ag	4.48	9.04	16.70

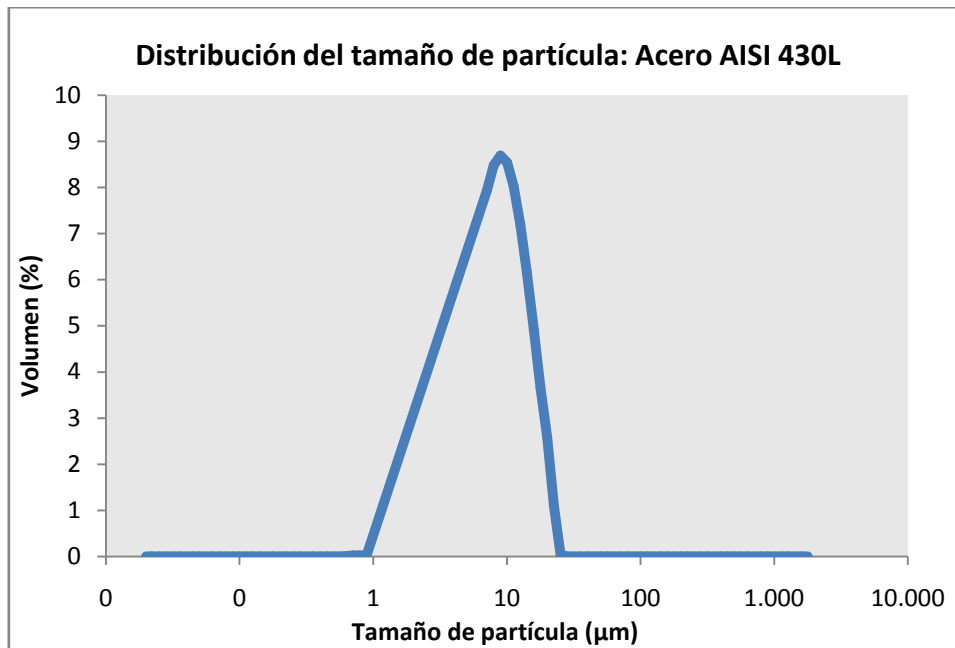


Figura 37. Distribución del tamaño de partícula del polvo AISI 430L (ag).

➤ **Acero inoxidable ferrítico 430L HC**

Se trata de un acero ferrítico atomizado en agua, por lo que las partículas presentan formas irregulares y de tamaño superior a los aceros atomizados en gas, como podemos comprobar en las micrográficas de la Figura 38.

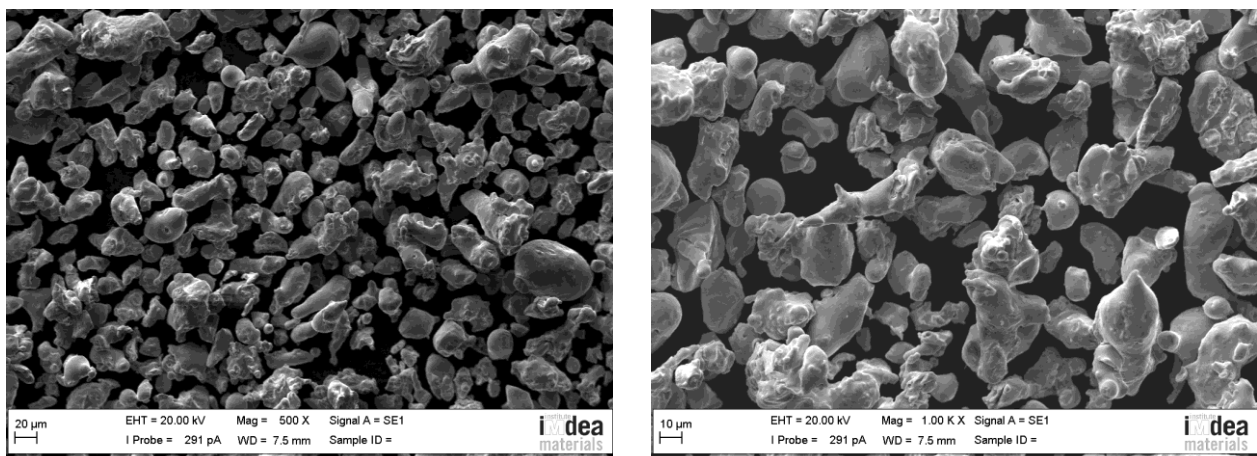


Figura 38. Micrográficas electrónicas correspondientes al polvo de acero AISI 430L HC (aa).

Finalmente, podemos determinar el tamaño aproximado de partícula como en los casos anteriores, siendo éste algo menor de 76 μm , Tabla VIII y su distribución se muestra en la Figura 39.

Tabla VIII. Parámetros de distribución de tamaño de partículas del polvo AISI 430LHC (aa).

Acero	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
430L HC aa	20.34	39.99	75.76

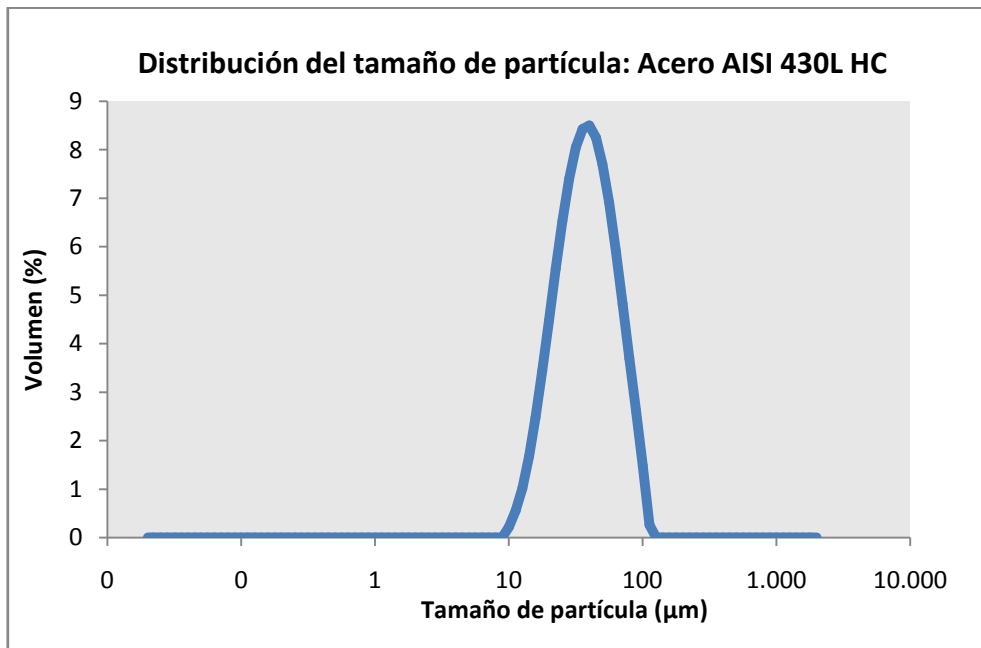


Figura 39. Distribución del tamaño de partícula del polvo AISI 430L HC (aa).

En resumen, se ha comprobado experimentalmente que se cumple lo que se había anunciado previamente en la introducción teórica, dado que todos los polvos atomizados en gas que han sido utilizados presentan formas regulares, esféricas y de tamaño pequeño; mientras que los polvos atomizados en agua presentan formas irregulares y tamaños mayores.

4.2 CONSOLIDACIÓN DEL POLVO

4.2.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Para llevar a cabo la consolidación del polvo, se han realizado dos tipos de ensayos con dos temperaturas de consolidación diferentes: 1100°C y 1250°C.

Al observar los resultados de las micrografías electrónicas obtenidas al sinterizar a 1100°C (Figura 40) y sus densificaciones, Tabla IX, se observa que se debe incrementar la temperatura de sinterización, dado que a esta temperatura el material no llega a sinterizar correctamente ya que es posible diferenciar los bordes de partícula de los polvos de acero inoxidable ferríticos y austeníticos originales y las densificaciones toman valores relativamente bajos.

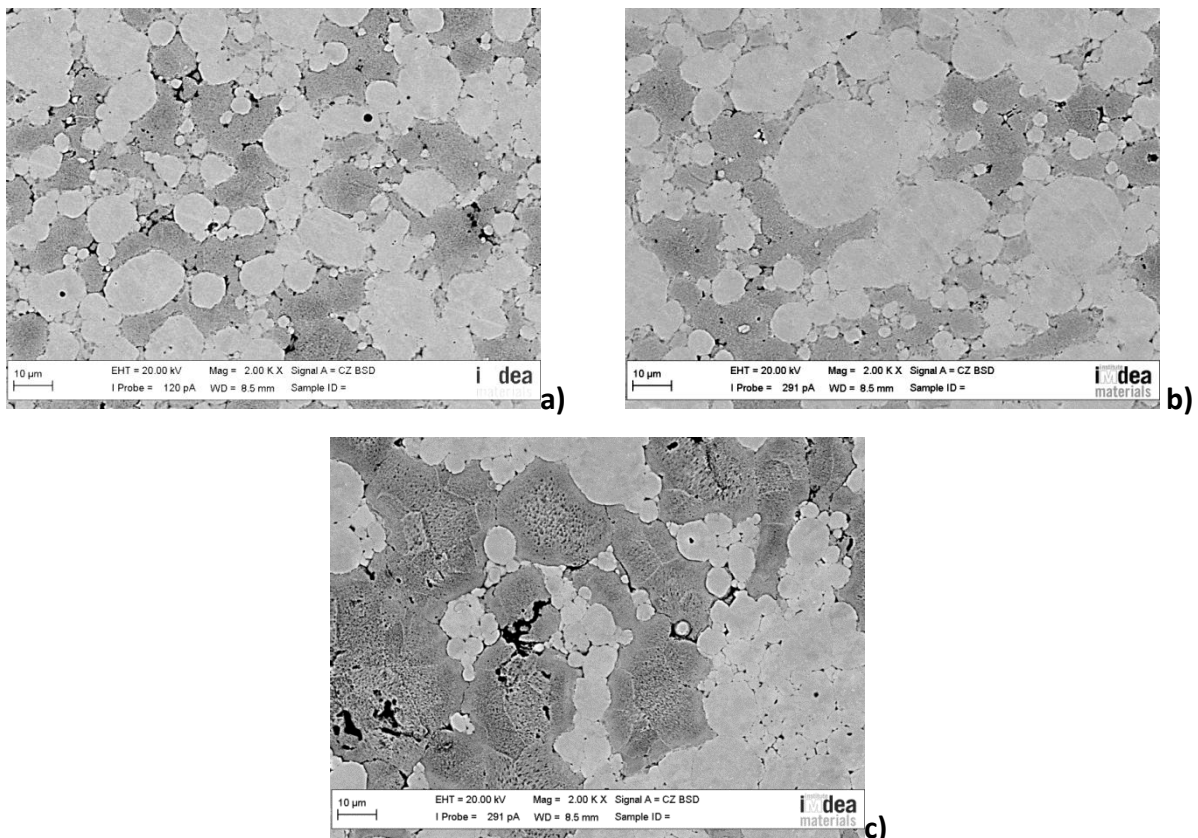


Figura 40. Micrografías electrónicas de las muestras consolidadas a 1100°C:

- a)** Muestra 1(316L – 430L, γ Fino - α Fino); **b)** Muestra 2(304L – 430 L, γ Grueso - α Fino);
c) Muestra 3 (316L – 430L HC, γ Fino - α Grueso).

Una vez incrementada y seleccionada la temperatura de sinterización para asegurar una correcta densificación, 1250 °C, se va a realizar el estudio detallado de los tres aceros inoxidable dúplex obtenidos.

La densificación alcanzada por cada una de las muestras consolidadas, partiendo de las medidas de los diámetros y altura de los cilindros obtenidos, queda representada en la Tabla IX.

Tabla IX. Dimensiones y densificación alcanzada en los aceros inoxidable dúplex consolidados por FAHP a 1100 °C y a 1250 °C.

Acero inoxidable dúplex	Temperatura sinterización (°C)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)	Densidad (g/cm ³)	Densificación relativa (%)
316L - 430L (γ Fino - α Fino)	1100	17.94	7.99	7.18	92.05
304L - 430L (γ Grueso - α Fino)	1100	17.88	8.30	6.96	89.23
316L - 430L HC (γ Fino - α Grueso)	1100	17.92	7.96	7.20	92.31
316L - 430L (γ Fino - α Fino)	1250	17.93	7.45	7.71	98.85
304L - 430L (γ Grueso - α Fino)	1250	17.93	7.62	7.54	96.67
316L - 430L HC (γ Fino - α Grueso)	1250	17.95	7.55	7.59	97.31

En vista de los resultados obtenidos en la Tabla IX, se ve con claridad la diferencia mencionada previamente en cuanto a la incompleta sinterización de los aceros inoxidable dúplex a 1100 °C, observándose que tienen densificaciones claramente inferiores a los sinterizados a 1250 °C, confirmado también mediante las imágenes SEM de las Figuras 40-43. De los aceros inoxidable dúplex sinterizados a 1250 °C, el que presenta mayor densificación es el que está formado por los aceros 316L y 430L, austenítico y ferrítico respectivamente, con ambos polvos originales de tamaño fino. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que los polvos finos tienen una mayor superficie específica, factor altamente influyente en la activación de la sinterización, que junto con la presión y la temperatura empleadas dan lugar a una mayor densificación y, por tanto, una reducción de la porosidad final. Los otros dos aceros dúplex, presentan valores similares de densificación relativa debido a que

ambos están formados por mezclas de polvo fino y grueso, y dichos valores son ligeramente inferiores a los del acero 316L - 430L, y Fino - α Fino.

La obtención de densificaciones relativas superiores al 96 %, asumiendo una densidad teórica del acero de aproximadamente 7.8 g/cm^3 , confirma el éxito de la consolidación de aceros dúplex mediante la técnica de FAHP.

En las Figuras 41, 42 y 43, se muestran las micrografías SEM de los tres aceros inoxidables dúplex consolidados por FAHP. Para revelar correctamente la microestructura de las tres muestras, se ha utilizado el ataque descrito previamente compuesto por CuCl, HCl y metanol. En estas imágenes, se observa claramente la existencia de dos fases diferenciadas, una en color claro, correspondiente a la austenita (γ), en mayor proporción; y otra en color más oscuro, la ferrita (α) que es el constituyente minoritario (40 % en peso). Dicha diferenciación se aprecia gracias a la actuación del ataque empleado sobre la superficie de estudio, que afecta en diferente medida a ambas fases, atacando en mayor proporción a la fase austenítica.

Observando las micrografías de la Figura 41, podemos determinar que en este caso, el acero dúplex ha sinterizado correctamente, ya que se aprecia la correcta unión entre las fases austenítica y ferrítica y dejan de diferenciarse los bordes de partícula que aparecían claramente en la Figura 40, de las probetas sinterizadas a 1100°C . El acero presenta una distribución de fases homogénea. Se observan algunos poros aislados con morfología esférica aleatoriamente distribuidos, confirmándose así la alta densificación obtenida en la Tabla IX. También aparecen algunos óxidos, cuya posible aparición se debe a la ausencia de agentes reductores como carbono o hidrógeno durante el proceso de sinterización, que se ha llevado a cabo en vacío. Con el objetivo de determinar posteriormente si existen regiones de interdifusión entre las fases austenítica y ferrítica halladas en estudios previos [45], se realizarán análisis composicionales (EDX) y de nanodureza en los aceros inoxidables dúplex sinterizados en este trabajo. Probablemente, la formación de dicha interfase se verá favorecida en el caso de utilizar polvos finos, puesto que la sinterización se activa en mayor medida, y además con el aumento del porcentaje en peso de polvo austenítico, como es el caso del procesamiento de este acero inoxidable dúplex con un 60 % en polvo de austenita.

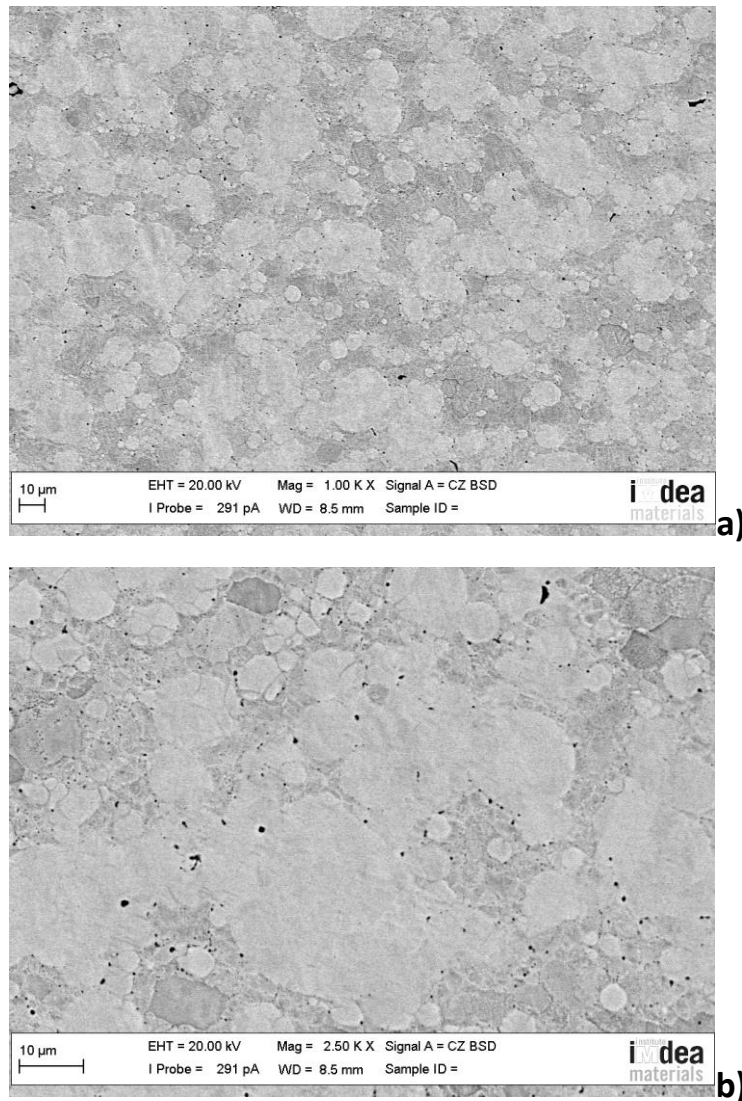


Figura 41. Imágenes SEM del acero inoxidable dúplex 316L – 430L (γ Fino - α Fino) sinterizado a 1250 °C: **a)** x1000, **b)** x2500.

Atendiendo a la Figura 42, podemos determinar de nuevo que la mezcla formada por los aceros 304L y 430L también ha sinterizado correctamente. En este caso, los polvos de acero austenítico (304L) son de un tamaño mayor, lo que se aprecia en la distribución de las zonas ocupadas por cada fase, ya que, las regiones blancas formadas por austenita son considerablemente mayores que en el caso anterior. Existen algunos óxidos distribuidos aleatoriamente en la matriz. Además, se observan poros y grietas en algunas fronteras de grano, responsables de las menores densificaciones obtenidas en este acero con respecto al consolidado con polvos y Fino

- α Fino. En los siguientes epígrafes se valorará el efecto de esta mayor porosidad en las propiedades mecánicas del acero dúplex sinterizado.

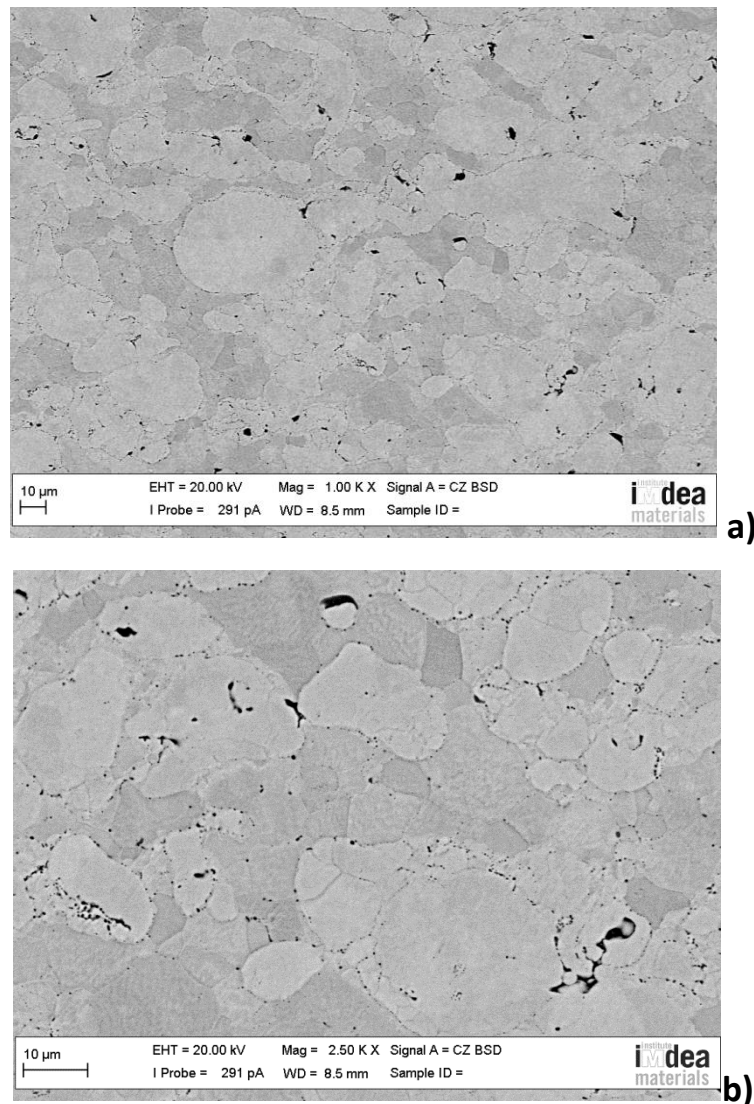


Figura 42. Imágenes SEM del acero inoxidable dúplex 304L – 430L (γ Grueso - α Fino) sinterizado a 1250 °C: **a)** x1000, **b)** x2500.

En último lugar, en la Figura 43 se presentan las micrografías electrónicas obtenidas tras la sinterización del acero inoxidable dúplex formado por los aceros 316L austenítico atomizado en gas y 430L HC atomizado en agua. En este caso, se ha formado una microestructura homogénea donde el polvo original de mayor tamaño era el ferrítico, lo que claramente se puede apreciar en las imágenes, ya que la fase ferrítica (oscura) está distribuida de forma diferente, abarcando zonas más extensas. De nuevo la separación entre las fases austenita y ferrita es clara. Por último, se

observan algunos poros esféricos decorando principalmente las fronteras de grano, más adelante se valorará su efecto en las propiedades mecánicas además de ciertos óxidos, como en los casos anteriores.

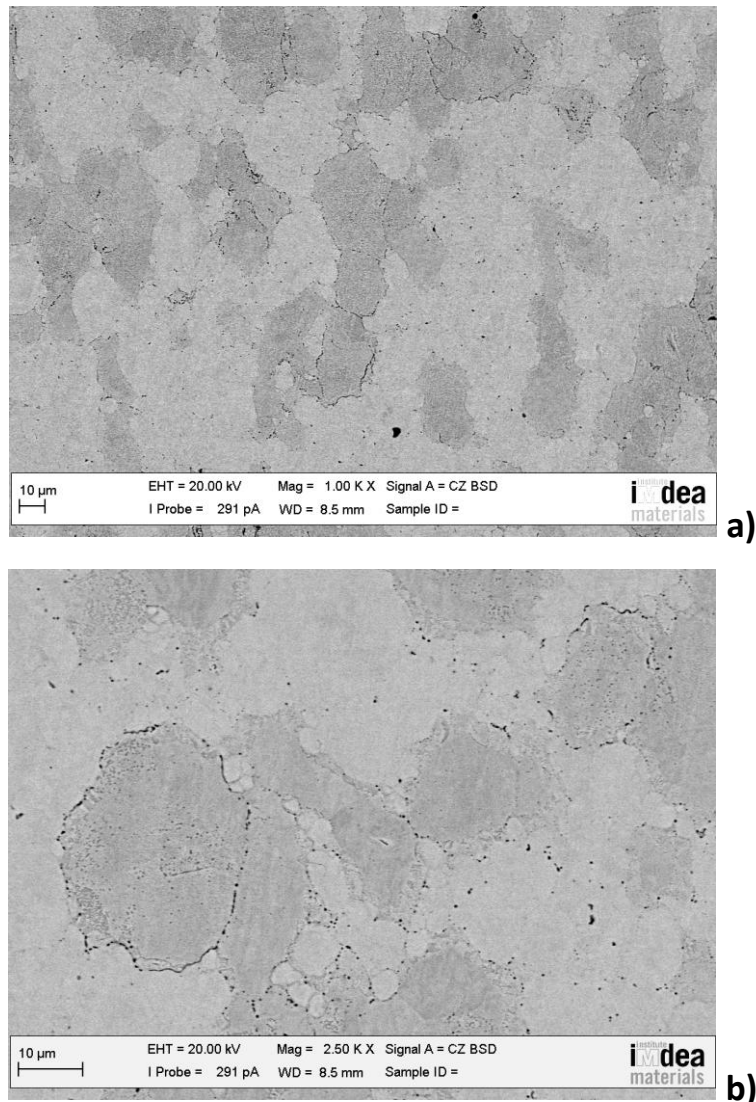


Figura 43. Imágenes SEM del acero inoxidable dúplex 316L – 430L HC (γ Fino - α Grueso) sinterizado a 1250 °C: **a)** x1000, **b)** x2500.

Finalmente, se puede concluir que las características microestructurales de los tres aceros inoxidable dúplex obtenidos son bastante homogéneas y con una porosidad reducida gracias al empleo de la novedosa técnica de consolidación FAHP. Por otro lado, la utilización de polvos no prealeados, es uno de los factores que favorecen la compresibilidad de los aceros sinterizados y ha influido en la

homogeneidad de las microestructuras obtenidas, así como en sus altas densidades y baja porosidad, lo que favorecerá también las propiedades mecánicas finales de los aceros inoxidables dúplex obtenidos en este proyecto [59,60].

Así, el enfriamiento rápido llevado a cabo desde la temperatura de sinterización, además del uso de la novedosa técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico, ha favorecido la existencia de una estructura dúplex equilibrada y, atendiendo a las imágenes de SEM, ha limitado aparentemente la aparición de la interfase existente entre la austenita y la ferrita, lo que hace que los aceros inoxidables dúplex diseñados sean apropiados para posteriores aplicaciones industriales.

4.2.2 ANÁLISIS COMPOSICIONAL

Con el objetivo de caracterizar completamente la interfase existente en los aceros dúplex sinterizados, se ha llevado a cabo el análisis composicional de las muestras, empleando para ello microanálisis de energía dispersiva (EDX), integrado en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y en el microscopio electrónico de emisión de campo (FEG-SEM). Para la caracterización de las fases existentes, se han trazado líneas de puntos desde la fase austenítica hasta la fase ferrítica, analizando las zonas donde puede encontrarse el microconstituyente diferente a los dos mencionados previamente.

➤ **Análisis EDX en la Muestra 1 (316L - 430L, y Fino - α Fino)**

En la Figura 44, se representan los puntos en los que se realiza el análisis composicional de la Muestra 1, numerados del 1 al 8. Los primeros puntos (1, 2) pertenecen a la fase ferrítica y los últimos (7, 8) a la fase austenítica. Los puntos centrales (3, 4, 5 y 6) serán analizados para caracterizar la fase existente entre la austenita y la ferrita que se aprecia en la Figura 44. Para ello, se prestará especial atención al contenido en porcentaje en peso de níquel y cromo.

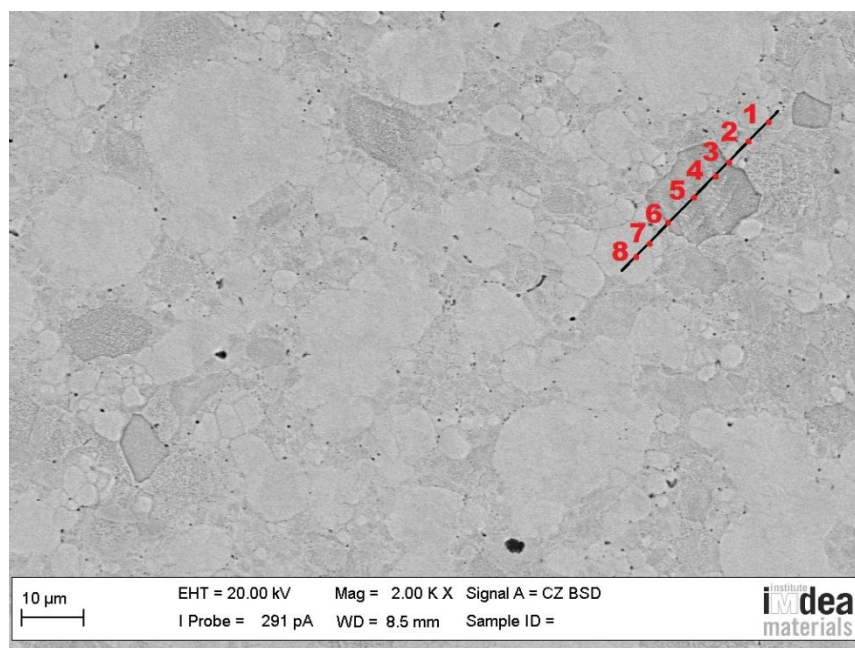


Figura 44. Micrografía electrónica (SEM) de la Muestra 1 (316L – 430L, y Fino - α Fino) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 1.

A partir de los datos listados en la Tabla X, se representa en una gráfica las cantidades de porcentaje en peso de cromo y níquel, elementos más representativos en los cambios de fase de aceros, para observar su evolución a través de las fases mencionadas previamente (Figura 45).

Tabla X. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 1 (316L - 430L, y Fino – α Fino), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 44. Línea 1.

Punto	% Ni	% C	% Cr	% Fe	% Mo	% Si	% Mn
1	1.48	0.39	19.32	76.80	0.44	0.70	0.86
2	1.39	2.07	19.04	75.15	0.74	0.76	0.85
3	1.22	0.80	18.82	76.55	0.92	0.53	1.16
4	1.14	1.32	18.60	76.63	0.70	0.71	0.90
5	1.61	1.08	18.67	76.33	0.73	0.66	0.92
6	1.43	0.43	19.58	75.56	1.17	1.09	0.74
7	8.12	1.14	17.33	69.11	2.16	0.76	1.37
8	10.42	1.75	18.86	65.13	2.48	0.61	1.75

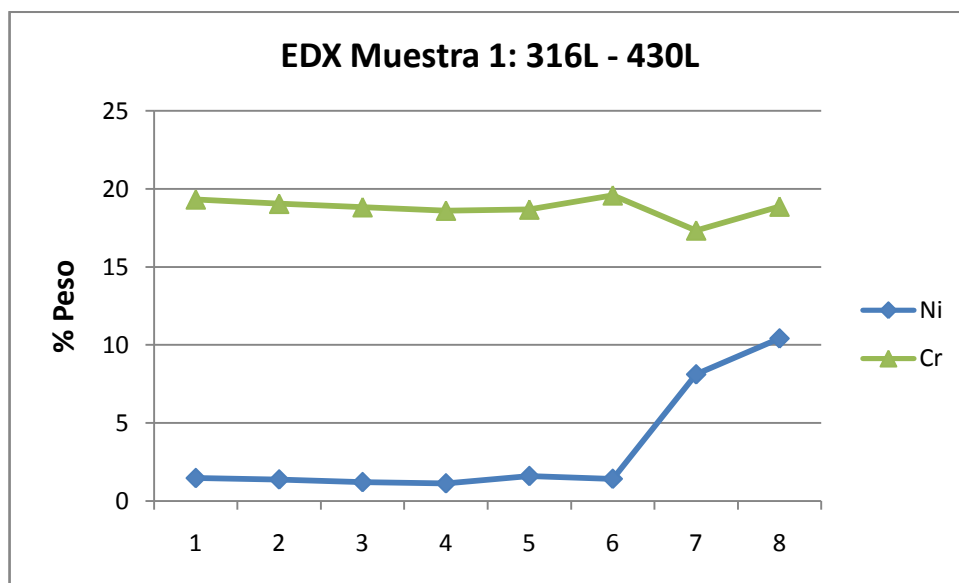


Figura 45. SEM-EDX de la Muestra 1 (316L-430L, y Fino - α Fino) de la Figura 44. Línea 1.

Como se observa que el contenido de cromo se mantiene prácticamente constante a lo largo de toda la línea analizada, disminuyendo levemente en la fase austenítica, mientras que el níquel se incrementa en gran medida en el paso de la fase ferrítica a la fase austenítica (puntos 7,8) llegando a alcanzar un valor máximo de 10.42 % en peso. La cantidad de carbono presente en ambas fases es constante, disminuyendo ligeramente en la fase austenítica. Por otro lado, podemos citar la existencia de otros elementos de aleación como son el molibdeno, cuya cantidad en

porcentaje en peso aumenta de manera gradual a medida que entramos en la fase austenítica; el silicio, que se mantiene constante a lo largo de todas las fases; y el manganeso que sufre pequeñas oscilaciones aumentando ligeramente en la fase austenítica.

A la vista de los resultados obtenidos, y viendo que no existen cambios bruscos en la composición, podemos determinar que la fina interfase analizada está probablemente formada por fase austenítica con precipitados de fase ferrítica debido a la difusión experimentada por los elementos (especialmente el níquel y el cromo) durante el proceso de sinterización que, en el caso de la Muestra 1, será más acusado dado que la utilización exclusiva de polvo fino favorecerá la sinterización y la difusión de los elementos existentes ya que presenta una mayor superficie específica del polvo de partida.

A continuación, se analizará otra zona de la misma muestra que presenta ciertas diferencias en la imagen de SEM (Figura 46). Los puntos 1, 2 y 3 pertenecen a la fase ferrítica, los puntos 4, 5 y 6 a la posible interfase y los dos últimos, 7 y 8, a la fase austenítica. En la Tabla XI, podemos observar la composición obtenida de los puntos de la línea analizada.

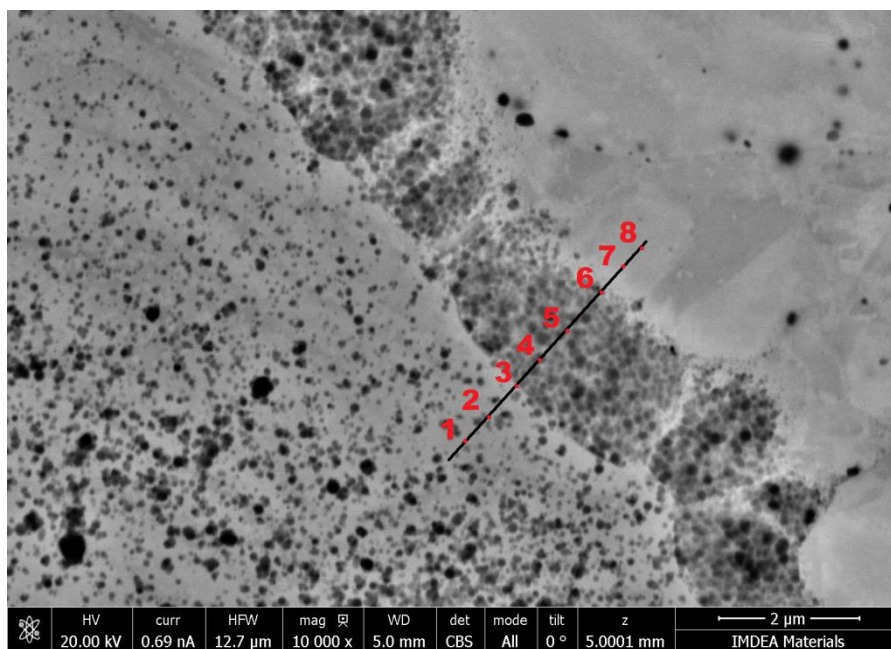


Figura 46. Micrografía electrónica (FEG - SEM) de la Muestra 2 (304L – 430L, γ Grueso - α Fino) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 2.

Tabla XI. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 1 (316L - 430L, γ Fino - α Fino), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 44. Línea 2.

Punto	%Ni	%C	%Cr	%Fe	%Mo	%Si	%Mn
1	1.55	3.87	17.86	73.54	1.46	0.86	0.86
2	1.30	4.41	18.07	73.26	0.85	1.15	0.97
3	1.67	5.28	17.39	72.83	0.95	0.83	1.05
4	2.36	7.08	15.63	72.72	0.75	0.75	0.71
5	2.45	7.59	14.54	71.21	1.03	2.09	1.08
6	2.98	5.49	15.39	73.75	0.86	0.49	1.05
7	7.37	4.94	15.52	69.13	1.01	0.81	1.22
8	9.19	8.34	15.50	63.77	1.56	0.43	1.20

De nuevo, a la vista de la evolución de composiciones recogidas en la Tabla XI, podemos afirmar que los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos en el análisis anterior, con una cantidad aproximadamente constante de cromo, que disminuye ligeramente a partir de la fase austenítica, mientras que el níquel aumenta de nuevo en esta fase llegando a un 8.34 % en peso. Por último, la cantidad de carbono oscila entre 3 % y 8 % dependiendo de la fase, oscilando de manera gradual, aunque debemos destacar que su alto contenido, puede deberse a una posible contaminación en esta muestra debido al ataque empleado. El manganeso y el silicio crecen ligeramente en la fase austenítica, mientras que el molibdeno presenta ligeras oscilaciones a lo largo de la línea analizada.

Analizando los datos de la gráfica de la Figura 47 se puede concluir de nuevo que existe una interfase muy fina entre la ferrita y la austenita, ya que los cambios que experimenta en la composición a lo largo de la línea de puntos analizada son graduales y consisten fundamentalmente en una ligera disminución del contenido de cromo y un ligero incremento del contenido de níquel, lo que se puede explicar de nuevo debido a la difusión de elementos de una fase a otra durante el proceso de sinterización.

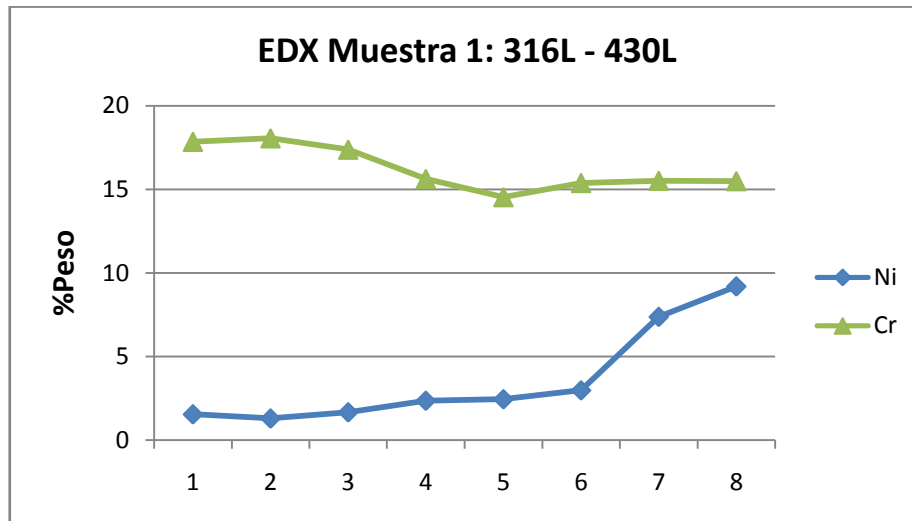


Figura 47. SEM-EDX de la Muestra 1 (316L - 430L, y Fino - α Fino) de la Figura 46. Línea 2.

Además de los análisis que se muestran previamente, se han realizado otros sobre la misma probeta en distintas zonas para estudiar la aparición del microconstituyente diferente y los resultados obtenidos han sido similares.

➤ **Análisis EDX en la Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino)**

En esta muestra también se han llevado a cabo diversos análisis de EDX para determinar la composición a partir de las diferencias observadas en SEM. A continuación se muestran los análisis más representativos.

En el primero de ellos (Figura 48) los puntos de análisis 1, 2 y 3 se corresponden con la fase ferrítica, los siguientes 4, 5 y 6 a la interfase entre ambas y los dos últimos, 7 y 8, a la fase austenítica.

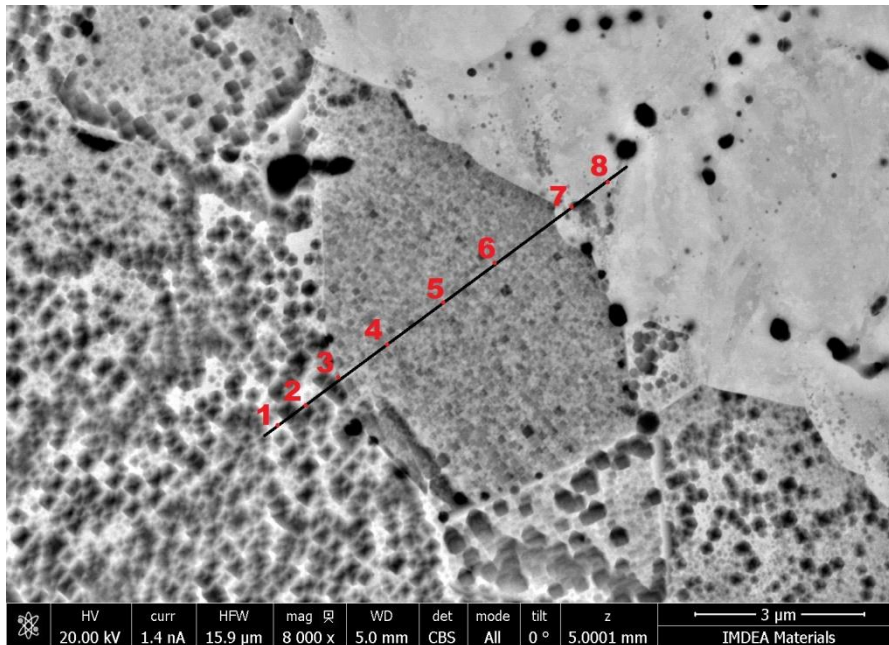


Figura 48. Micrografía electrónica (FEG - SEM) de la Muestra 2 (304L – 430L, γ Grueso - α Fino) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 1.

En la Tabla XII y la Figura 49, como en la muestra anterior, se observa que el contenido de cromo se mantiene prácticamente constante decreciendo ligeramente en la fase austenítica. Por otro lado, el níquel experimenta un incremento considerable cuando se entra en la fase austenítica, a partir del punto 7 de análisis, alcanzando casi un 6 % en peso aproximadamente, aunque en este caso, no es un valor muy elevado en comparación con el resto de análisis llevados a cabo, lo que indica una menor difusión de este elemento en esta zona. En este caso, la evolución del resto de elementos de aleación es diferente a la muestra anterior, ya que el molibdeno está presente sólo en algunos puntos y en muy baja proporción, mientras que el silicio aumenta su proporción en la fase ferrítica y el manganeso se mantiene aproximadamente constante. De nuevo se puede intuir la posible existencia de la interfase mencionada previamente, de especial interés en el estudio llevado a cabo, viendo los cambios graduales que sufren todos los elementos, aunque en este caso no aparece de forma tan diferenciada en el análisis composicional. Una posible explicación para este hecho se basa en el uso de polvo grueso, que experimenta una

difusión más lenta debido a su menor superficie específica, lo que implica que la sinterización ha sido activada en menor proporción.

Tabla XII. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 48. Línea 1.

Punto	%Ni	%C	%Cr	%Fe	%Mo	%Si	%Mn
1	1.04	2.85	17.03	76.16	0.22	2.06	0.63
2	1.08	3.13	17.13	76.06	0	2.05	0.62
3	1.16	2.76	17.37	75.15	0.07	2.90	0.60
4	1.09	3.56	17.06	75.38	0	2.37	0.63
5	1.16	3.66	17.64	75.90	0	0.98	0.77
6	1.46	3.38	17.77	76.09	0	0.81	0.50
7	1.64	3.55	17.25	75.90	0.06	1.05	0.55
8	5.64	3.11	15.48	73.46	0.12	1.44	0.74

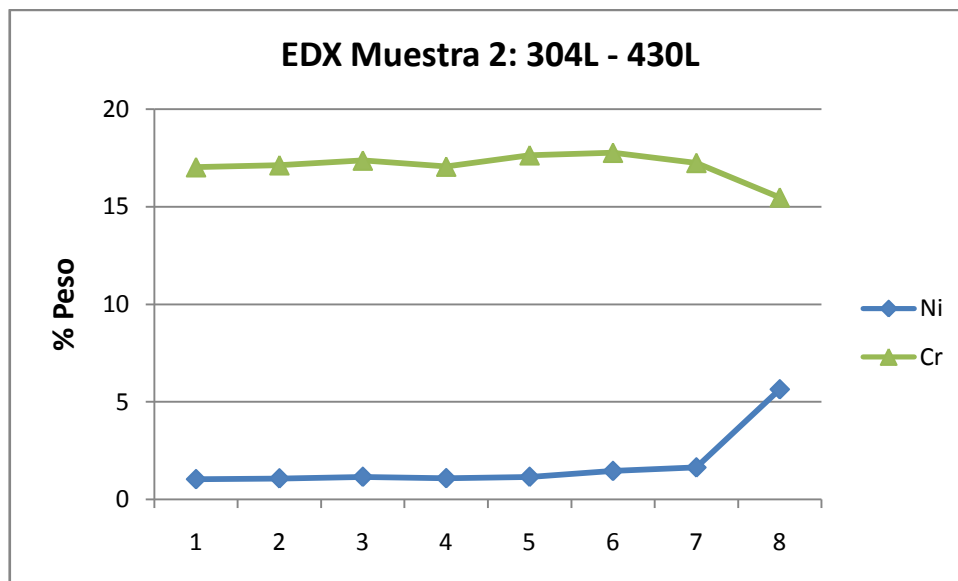


Figura 49. FEG-EDX de la Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino) de la Figura 48. Línea 1.

En el segundo análisis que se representa a continuación, los puntos pertenecientes a la fase ferrítica son 1, 2 y 3; los correspondientes a la posible interfase 4, 5, 6, 7 y 8; y los tres finales, 9, 10 y 11, los correspondientes a la fase austenítica (Figura 50).

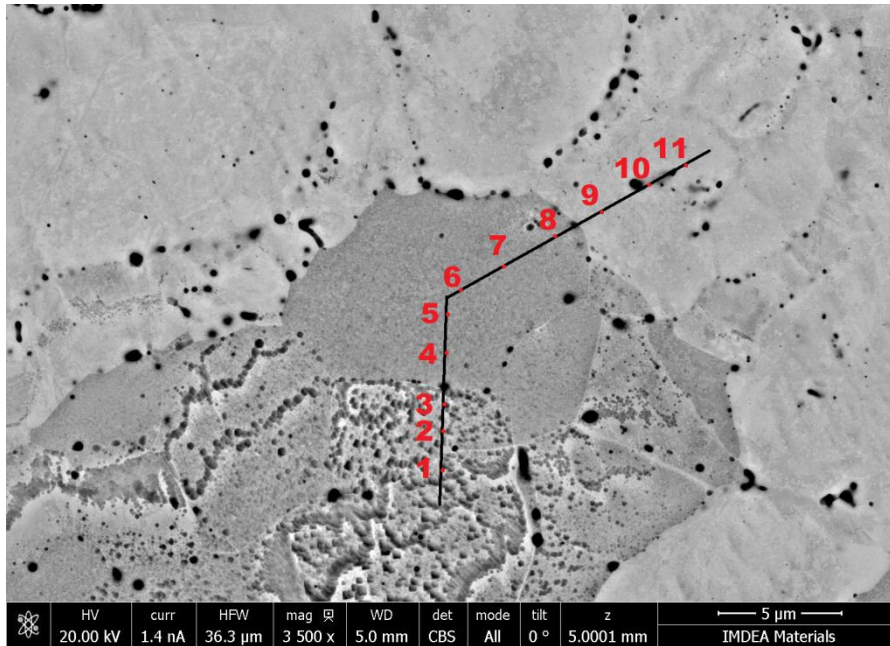


Figura 50. Micrografía electrónica (FEG -SEM) de la Muestra 2 (304L – 430L, γ Grueso - α Fino) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 2.

En este caso, la fase austenítica se ve claramente delimitada por su alto contenido en níquel alcanzando un 10% en peso, valor superior al del análisis anterior y más acorde con los valores teóricos de composición del polvo de partida, valores representados en la Tabla XIII y la Figura 51. El contenido de cromo es ligeramente decreciente conforme penetra en la austenita, siguiendo la línea de los estudios anteriores. Los elementos de aleación, silicio, molibdeno y manganeso, siguen proporciones aproximadamente constantes en este caso, siendo el Molibdeno el que está en menor proporción llegando a desaparecer en algunos casos. Una vez más, se confirma que la interfase es un microconstituyente intermedio entre la ferrita y la austenita, en la que de nuevo se puede apreciar un ligero incremento del contenido de níquel y una ligera disminución del contenido de cromo a medida que se produce la difusión de elementos entre una fase y otra como ocurría en el caso de la Muestra 1 (316L – 430L, γ Fino - α Fino).

Tabla XIII. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 50. Línea 2.

Punto	%Ni	%C	%Cr	%Fe	%Mo	%Si	%Mn
1	0.61	2.91	16.93	77.40	0.07	1.16	0.92
2	0.64	2.85	17.20	76.45	0.04	1.86	0.97
3	0.78	3.21	17.42	76.69	0.19	1.16	0.55
4	0.67	3.36	17.43	76.41	0.06	1.13	0.95
5	1.01	3.19	17.24	76.80	0.13	0.97	0.66
6	1.12	3.97	17.38	75.45	0	1.70	0.40
7	1.28	2.97	17.46	76.51	0.29	0.87	0.62
8	1.74	3.74	16.49	75.95	0	1.54	0.54
9	4.55	3.46	16.21	74.32	0.19	0.55	0.72
10	10.53	3.45	16.62	68.08	0.25	0.69	0.36
11	10.00	3.61	16.76	68.30	0.03	0.73	0.57

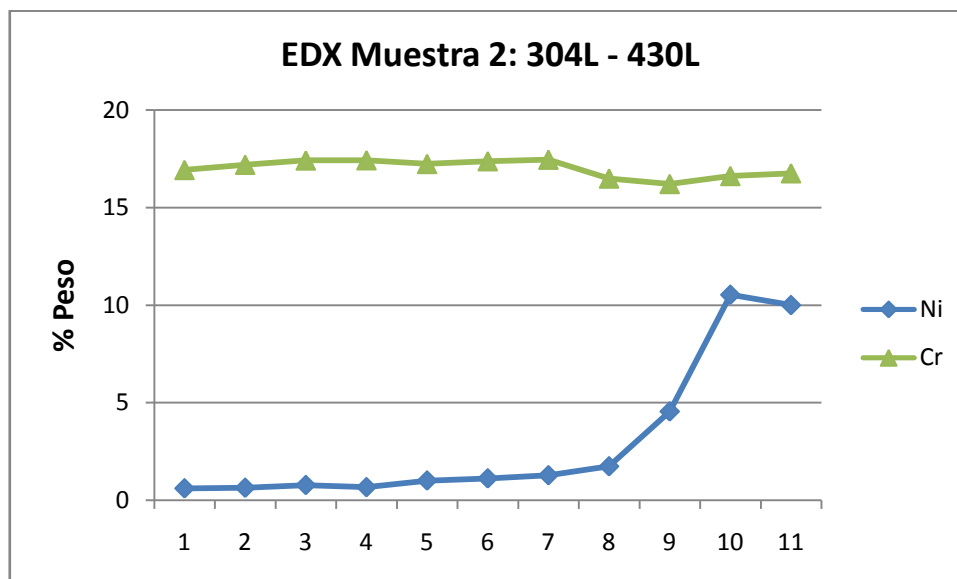


Figura 51. FEG-EDX de la Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino) de la Figura 50. Línea 2.

➤ Análisis EDX de la Muestra 3 (316L - 430L HC, y Fino - α Grueso)

En el primer análisis de EDX de la Muestra 3, los dos primeros puntos, 1 y 2, pertenecen a la fase ferrítica, los puntos 3 y 4 a la posible interfase y los puntos 5, 6, 7 y 8 a la fase austenítica (Figura 52).

Como se puede observar tanto en la Tabla XIV, como en la Figura 53, el contenido de níquel aumenta a medida que nos aproximamos a la fase austenítica de manera considerable, alcanzando valores próximos al 10 % en peso. Con el cromo pasa lo contrario, que disminuye ligeramente a medida que pasamos de la fase ferrítica a la austenítica. Esta variación es mucho más suave y se produce de forma gradual, lo que permite afirmar una vez más que la interfase entre ambas no experimenta cambios composicionales bruscos pero sí graduales, lo que da lugar a una clara distinción de ésta en la Figura 52, aunque abarca zonas más reducidas que en el caso de las muestras 1 y 2.

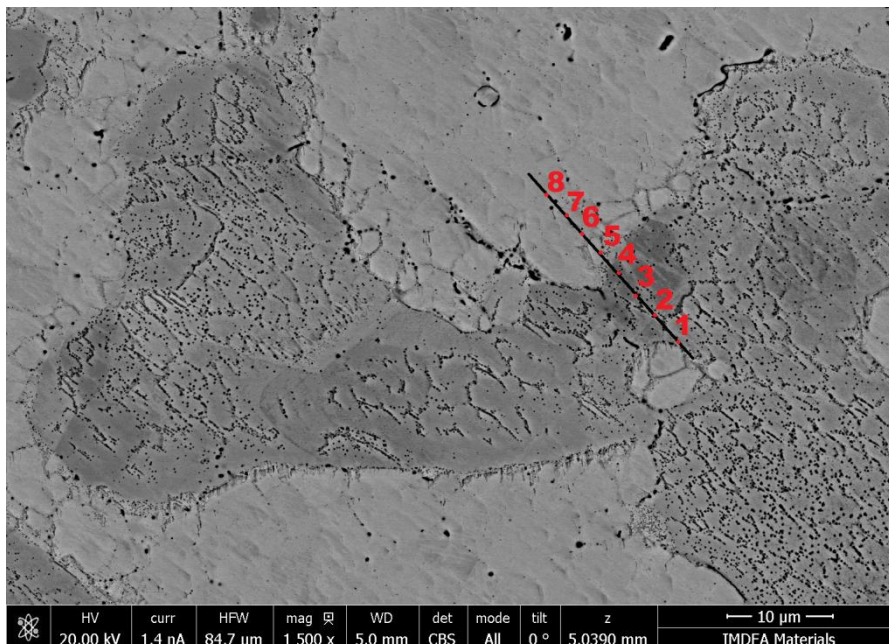


Figura 52. Micrografía electrónica (FEG - SEM) de la Muestra 3 (316L – 430L HC, γ Fino - α Grueso) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 1.

En cuanto al resto de elementos de aleación, se aprecia un ligero incremento en el porcentaje de manganeso y molibdeno en la fase austenítica, que presenta un mayor porcentaje de aleantes. Por el contrario, el silicio muestra mayores porcentajes en la fase ferrítica.

Tabla XIV. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 3 (316L - 430L HC, y Fino - α Grueso), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 52. Línea 1.

Punto	%Ni	%C	%Cr	%Fe	%Mo	%Si	%Mn
1	1.19	2.26	17.33	77.25	0.36	1.15	0.48
2	1.27	2.33	17.64	76.03	0.74	1.10	0.89
3	0.87	2.47	18.16	76.17	0.98	0.93	0.42
4	1.08	1.73	18.58	76.81	0.15	1.08	0.57
5	1.91	0.74	18.19	76.51	1.04	0.93	0.68
6	5.71	3.22	16.00	72.05	1.25	0.93	0.83
7	9.54	1.57	16.88	68.31	1.99	0.79	0.93
8	9.76	1.45	16.87	68.52	1.60	0.57	1.22

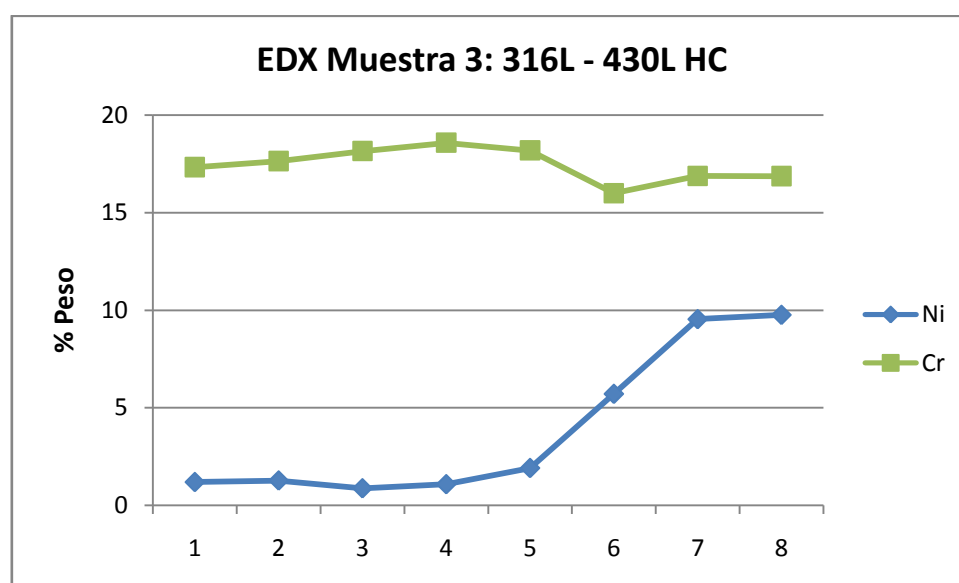


Figura 53. FEG-EDX de la Muestra 3 (316L-430L HC, y Fino - α Grueso) de la Figura 52. Línea 1.

En el análisis de EDX que se muestra a continuación, de nuevo analizamos las dos fases: ferrítica puntos 1 y 2 y austenítica, puntos 7 y 8 y la posible interfase, representada por los puntos 3, 4 5 y 6 (Figura 54).

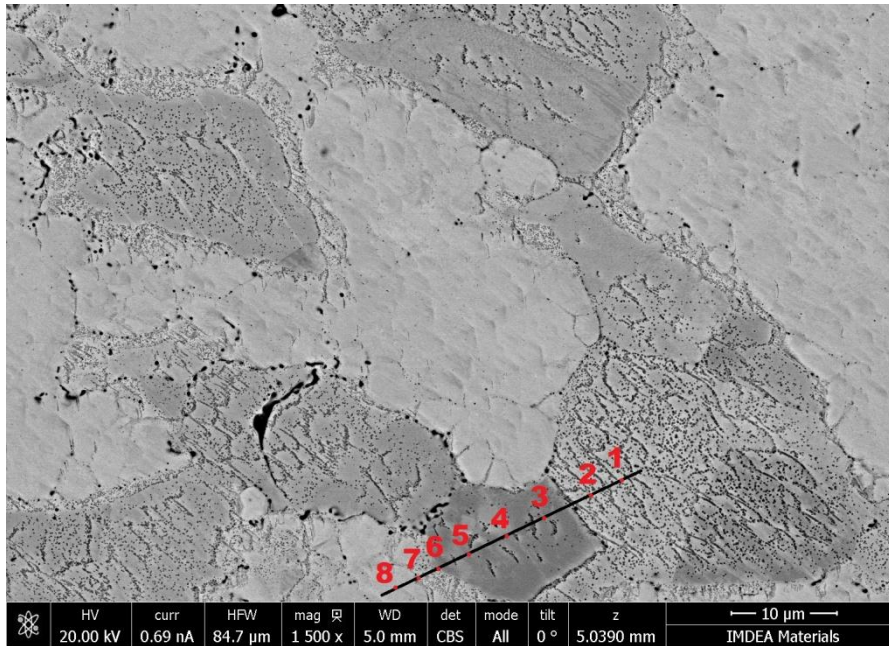


Figura 54. Micrografía electrónica (FEG - SEM) de la Muestra 3 (316L – 430L HC, y Fino - α Grueso) sinterizada a 1250 °C. Análisis EDX, línea 2.

El comportamiento es muy similar al representado en el análisis anterior, con valores crecientes de la fase ferrítica a la austenítica, en níquel, molibdeno y manganeso y decrecientes de cromo y silicio, Tabla XV y Figura 55. Las variaciones de composición para todos los elementos se producen de forma gradual, confirmando la existencia de una interfase representada por la difusión producida entre ambas fases durante la compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP). En este caso, su existencia es más clara que en la línea 1 analizada previamente, dado que sus composiciones varían en mayor proporción y la superficie de interfase analizada es de mayor tamaño.

Tabla XV. Composición obtenida del análisis EDX de la Muestra 3 (316L - 430L HC, γ Fino - α Grueso), correspondiente a los puntos numerados de la Figura 52. Línea 2.

Punto	%Ni	%C	%Cr	%Fe	%Mo	%Si	%Mn
1	1.55	2.26	19.21	75.04	0.50	1.04	0.40
2	1.60	1.84	18.54	75.59	1.07	1.04	0.33
3	1.70	1.86	18.61	75.71	0.63	0.95	0.54
4	1.86	2.09	18.23	75.79	0.31	0.94	0.78
5	1.48	2.95	18.26	75.13	0.51	1.00	0.67
6	4.74	1.79	16.48	74.45	1.22	0.82	0.50
7	10.26	2.85	16.86	66.42	2.09	0.76	0.75
8	9.50	3.01	16.40	66.62	2.64	0.77	1.06

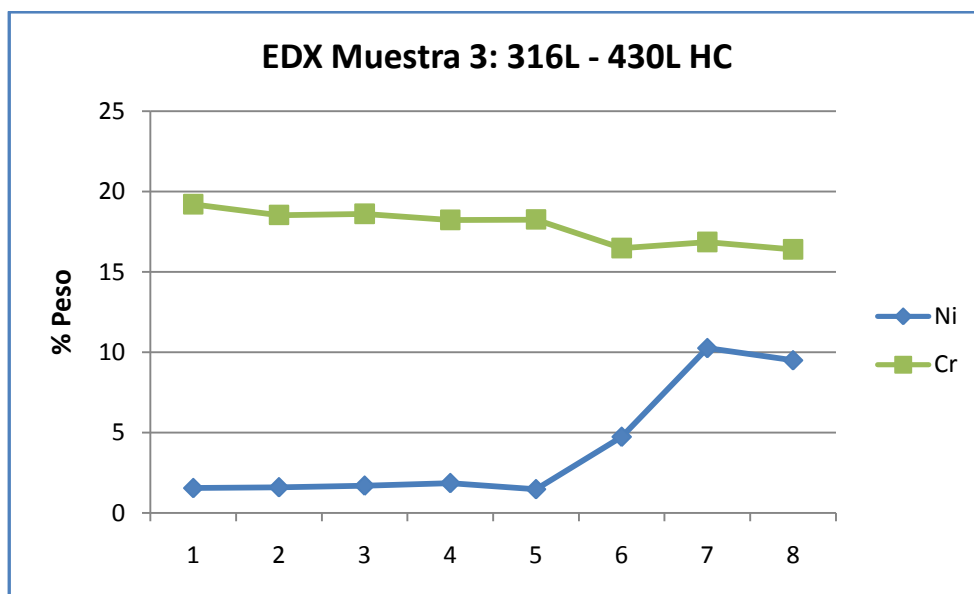


Figura 55. FEG-EDX de la muestra 3 (316L-430L HC, γ Fino - α Grueso) de la Figura 54. Línea 2.

De todos los análisis composicionales realizados se pueden extraer las siguientes conclusiones generales para los tres aceros inoxidable dúplex sinterizados:

Los elementos principales, hierro y cromo, que son los que están presentes en mayor proporción, disminuyen sus cantidades a medida que nos introducimos en la fase austenítica.

El elemento que presenta un comportamiento más diferenciado entre ambas fases, es el níquel cuya proporción aumenta en gran medida en la fase austenítica, marcando el límite de la misma.

Por otro lado, el carbono, presente en proporciones bajas (generalmente alrededor del 3-4%) oscila aleatoriamente entre ambas fases.

Los elementos de aleación, silicio, manganeso y molibdeno suelen aparecer en mayor proporción en la fase austenítica, aunque en proporciones muy bajas (1-2% aproximadamente).

Tras todos los análisis de EDX efectuados, se han detectado algunas zonas formadas por la interfase de difusión presentes en zonas intermedias entre las fases austenita y ferrita, debidas principalmente a la difusión de elementos de una fase a otra, especialmente de níquel y cromo, durante el proceso de sinterización. Dichas interfases estarán formadas por fase austenítica con precipitados de la fase ferrítica, lo que modifica en cierta medida su composición de forma gradual en el paso de una fase a otra y se aprecia en mayor proporción en el caso de utilizar exclusivamente polvos de tipo fino, como en el caso de la Muestra 1 (316L – 430L, γ Fino - α Fino). A pesar de que este microconstituyente aparece en los aceros inoxidables dúplex sinterizados en este trabajo, lo hace en menores proporciones y siendo más fina que en estudios previos encontrados en la literatura [45]. Este fenómeno se podría explicar atendiendo al tiempo de sinterización empleado por la novedosa técnica FAHP, que es considerablemente menor al de las técnicas pulvimetalúrgicas convencionales y hace que la difusión de elementos y la formación de la interfase queden limitadas en cierta medida.

4.3 ESTUDIO DE MICRODUREZA VICKERS

Los ensayos se han llevado a cabo realizando 10 medidas para realizar su media, con una carga de 9.8 N (1 kg) durante 10 segundos. Esta carga es lo suficientemente grande como para coger una zona representativa del acero dúplex que cubra ambas fases, austenita y ferrita. En la Tabla XVI quedan recogidos los datos de dureza Vickers para los distintos aceros inoxidable dúplex consolidados a 1250 °C.

Tabla XVI. Microdurezas Vickers de los tres aceros inoxidable dúplex.

Acero inoxidable dúplex	Muestra 1 (γ Fino - α Fino)	Muestra 2 (γ Grueso - α Fino)	Muestra 3 (γ Fino - α Grueso)
HV 1	259 \pm 4	213 \pm 5	228 \pm 6

A la vista de los resultados obtenidos representados en la Tabla XVI, se puede determinar que el acero dúplex con mayor dureza es el correspondiente a la Muestra 1, formado por el acero austenítico AISI 316L (60 % en peso) y el ferrítico AISI 430L (40 % en peso), cuyos polvos eran ambos atomizados en gas y de tamaño fino. Como se ha mencionado anteriormente, partir de un polvo fino implica una mejora en la densificación del material, como se confirmó en los datos de la Tabla IX, y, por consiguiente, en sus propiedades mecánicas finales, en este caso, en la dureza. Además, la microestructura de este acero presentaba granos más finos que contribuyen al incremento de la consistencia por efecto Hall-Petch [61,62]. Ambos factores, mejor densificación y menor tamaño de grano son los responsables de que este acero inoxidable dúplex exhiba el mayor valor de dureza.

Los otras dos aceros, presentan unos valores inferiores de dureza próximos entre sí, siendo algo mayor el correspondiente a la Muestra 3, compuesta por el acero austenítico AISI 316L (60% en peso) atomizado en gas y el ferrítico AISI 430L HC (40 % en peso) atomizado en agua. Este pequeño incremento, se puede deber a la existencia de una mayor proporción de polvo fino, 60 % frente al 40 % que existe en la Muestra 2, lo que implicaría un ligero aumento en la densificación alcanzada por el material, como ya se confirmó, y de las fronteras de grano, ambos factores proporcionando una mayor dureza.

4.4 ANÁLISIS DE NANODUREZA

4.4.1 NANOINDENTACIÓN

El test de nanodureza nos proporciona información sobre las propiedades mecánicas de las fases implicadas. Esto da lugar a una mejor caracterización del material dada la precisión de las medidas [45]. Las áreas elegidas para realizar este ensayo se pueden ver en la Figura 56. Han sido seleccionadas con el objetivo de poder diferenciar correctamente las fases de austenita y ferrita para una caracterización lo más detallada posible. Si analizamos detenidamente las imágenes, se pueden apreciar algunas de las nanoindentaciones realizadas, de forma triangular y color oscuro, especialmente en las imágenes de la columna izquierda.

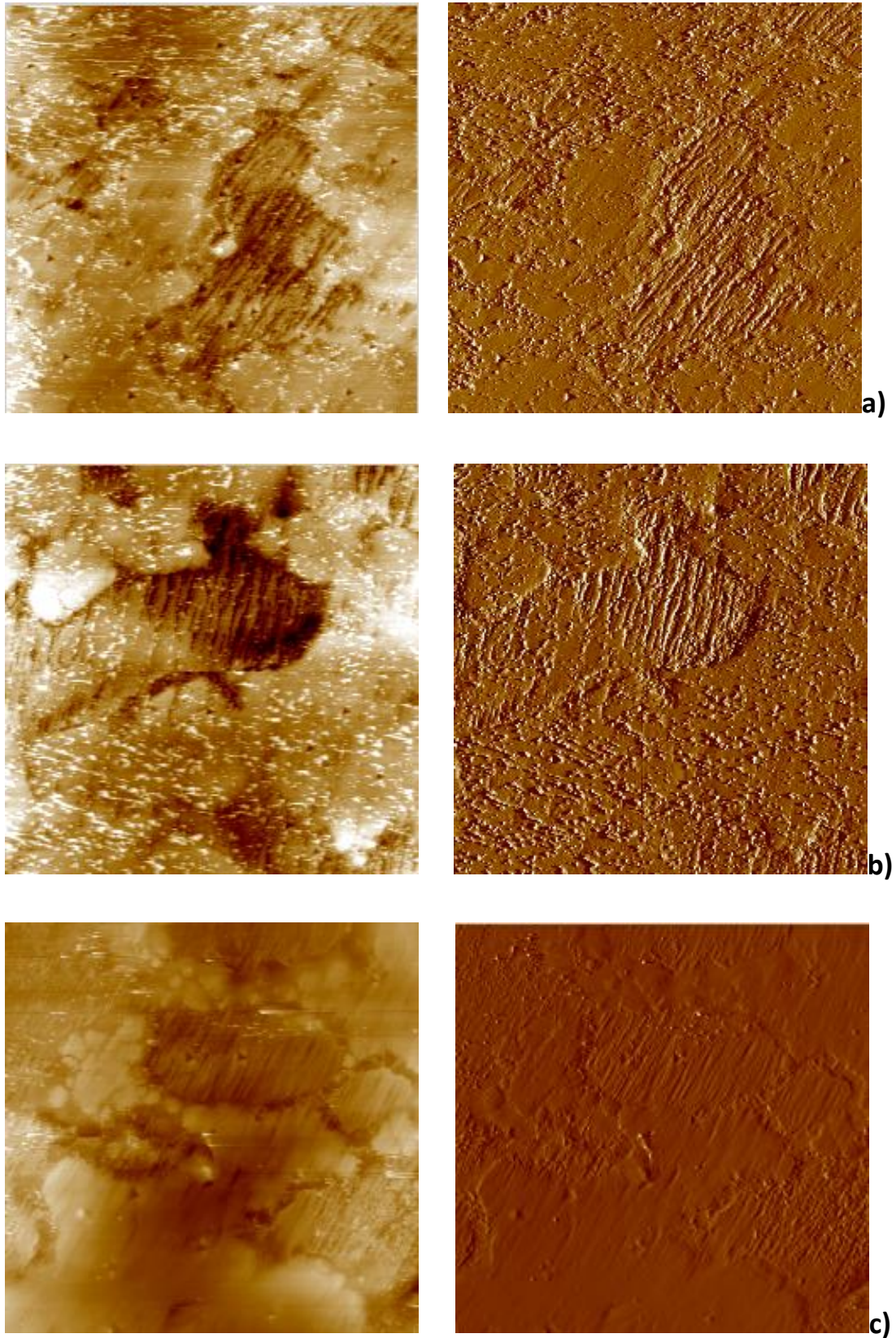


Figura 56. Áreas de estudio con nanoindentación: **a)** Muestra 1 (316L-430L, γ Fino - α Fino); **b)** Muestra 2 (304- 430L, γ Grueso - α Fino); **c)** Muestra 3 (316L - 430L HC, γ Fino - α Grueso).

A partir de las curvas experimentales obtenidas para cada uno de los tres aceros inoxidable dúplex, como las del ejemplo para la Muestra 2 (Figura 57), y tal y como se explica en el procedimiento experimental, se ha determinado el módulo de Young (E), la nanodureza (H) y la dureza Vickers (HV) para los tres aceros. Los valores listados en las Tablas XVII y XVIII son la media de diez medidas tomadas en cada una de las fases ferrita y austenita y en la intercara entre ambas.

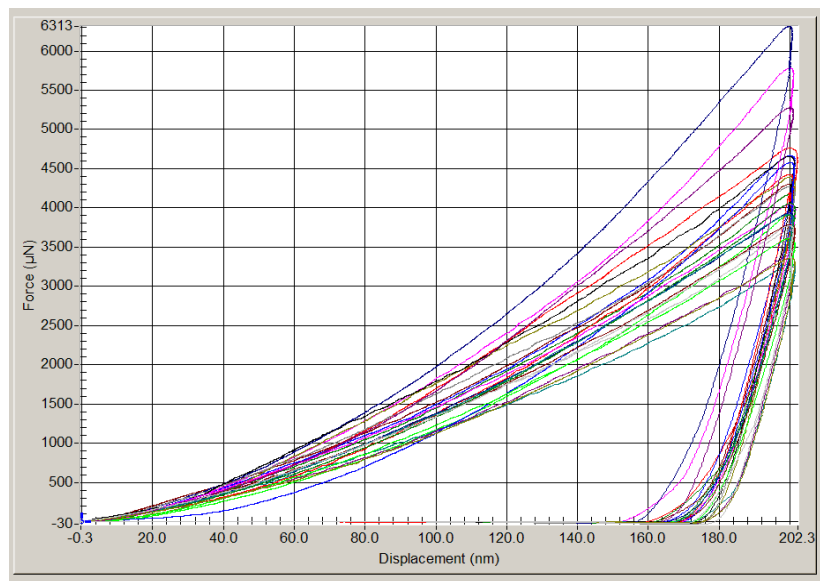


Figura 57. Curvas experimentales Fuerza (μm) - Desplazamiento (nm) del ensayo de nanoindentación de la Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino).

Tabla XVII. Nanodureza de los tres aceros inoxidable dúplex sinterizados.

	Austenita			Ferrita		
	E (GPa)	H (GPa)	HV	E (GPa)	H (GPa)	HV
Muestra 1 316L - 430L	179 ± 14	3.5 ± 0.5	333 ± 44	183 ± 12	3.2 ± 0.6	298 ± 62
Muestra 2 304L - 430L	172 ± 12	3.4 ± 0.2	325 ± 16	202 ± 15	3.6 ± 0.5	341 ± 52
Muestra 3 316L - 430L HC	168 ± 31	2.6 ± 0.9	248 ± 86	184 ± 16	3.6 ± 0.5	343 ± 49

Tabla XVIII. Nanodureza de la intercara de los tres aceros inoxidable dúplex sinterizados.

Intercara			
	E (GPa)	H (GPa)	HV
Muestra 1 316L - 430L	198 ± 14	4.3 ± 0.7	410 ± 64
Muestra 2 304L - 430L	182 ± 8	3.4 ± 0.6	325 ± 53
Muestra 3 316L - 430L HC	191 ± 12	3.6 ± 0.1	338 ± 14

De estos resultados, se puede concluir que, el módulo de Young de las fases ferríticas es superior al de las austeníticas y presenta los valores máximos en la intercara entre ambas.

Las zonas de mayor dureza y mayor módulo de Young aparecen en la intercara entre austenita y ferrita de la Muestra 1, donde se combinan las propiedades mecánicas de ambas fases, debido a la difusión de los elementos entre ambas y a la existencia de una mayor sinterización activada, lo que favorece la aparición de dicha interfase. Se confirma una vez más la mejora de las propiedades mecánicas con el uso de polvos de partida finos, exhibiendo la intercara valores de nanodureza elevados y superiores a los de la fases ferríticas y austeníticas, muy similares a los obtenidos en la tesis doctoral de Marco Cazzolli [63], en la que también se llevó a cabo parte del estudio con una mezcla de polvos finos ferríticos y austeníticos. En el caso de las mezclas de polvos finos y gruesos, los valores de dureza obtenidos en la intercara son próximos a los de la ferrita, como ocurría en las investigaciones de Mónica Campos *et al.* [45]. En nuestro caso, los valores de nanoindentación de los aceros inoxidable dúplex han sido en general superiores a los que se habían obtenido previamente por técnicas convencionales en mezclas de polvos finos y gruesos, lo que se puede explicar gracias a la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico empleada en el presente estudio que implica una clara mejora de las propiedades mecánicas finales.

4.4.2 ANÁLISIS SUPERFICIAL

Una vez realizados los ensayos de Nanoindentación, se han tomado algunas imágenes con el Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) para observar la topografía y la superficie después de practicar las indentaciones y poder identificar claramente las distintas fases en las que se ha ensayado (Figuras 58, 59 y 60).

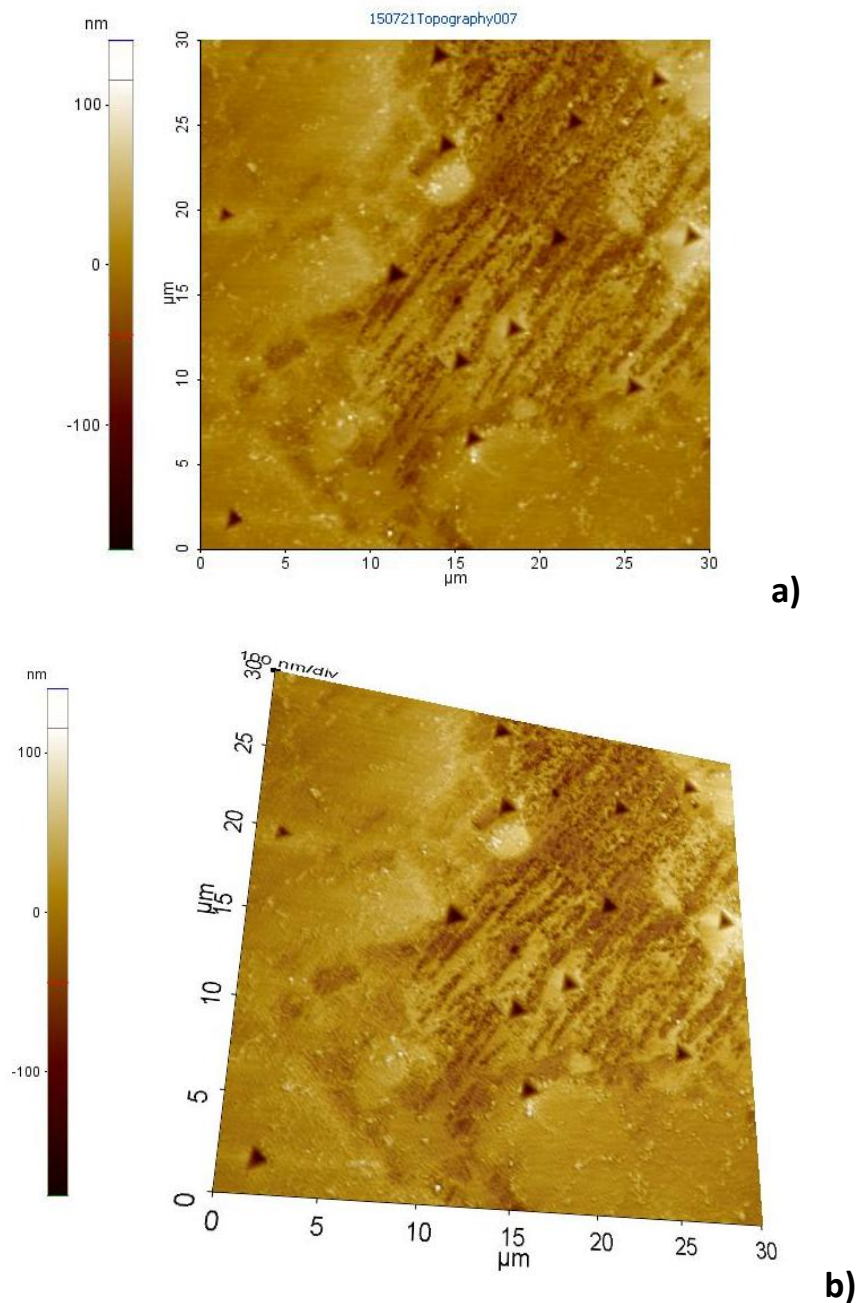


Figura 58. Micrografías (AFM) de la Muestra 1 (316L - 430L, y Fino - α Fino):

a) 2 Dimensiones, **b)** 3 Dimensiones.

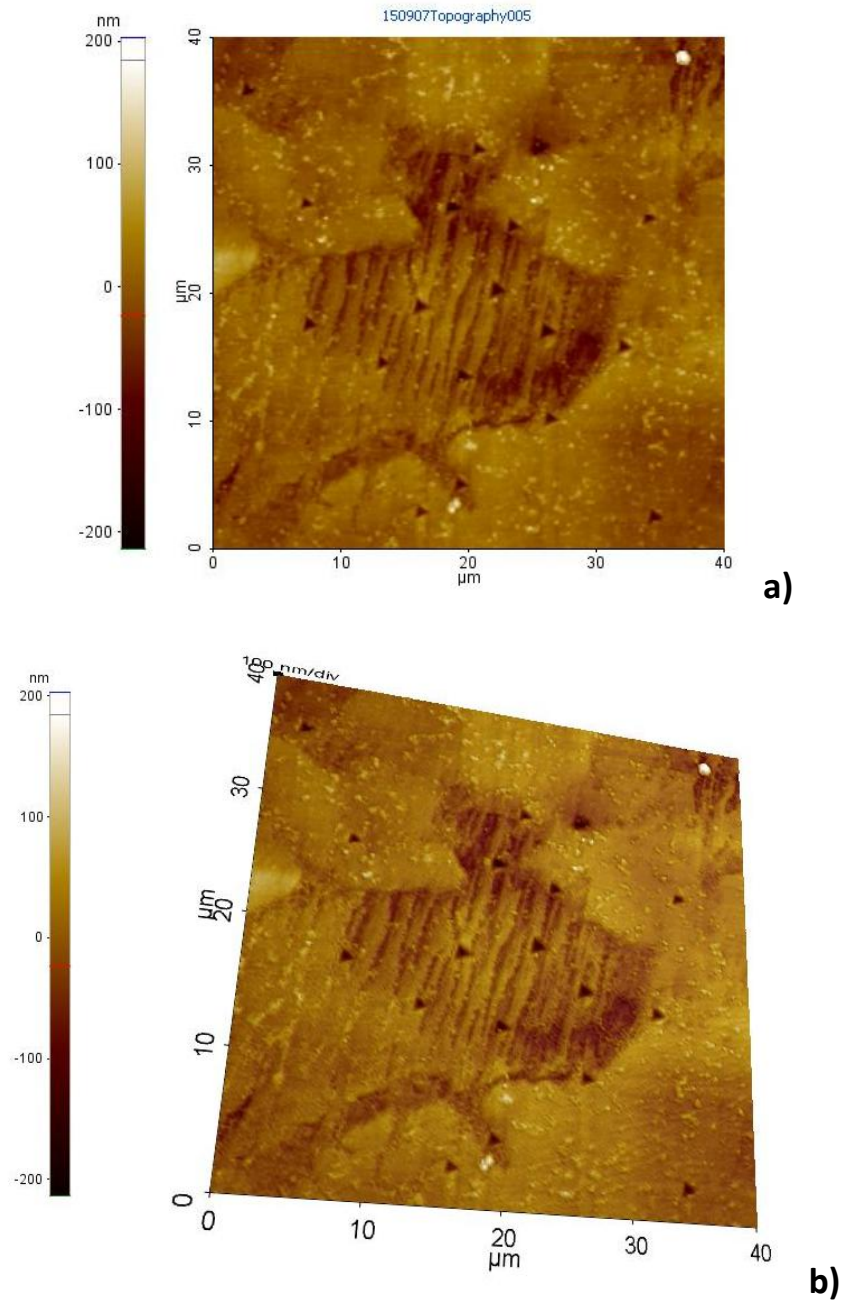


Figura 59. Micrografías (AFM) de la Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino):
a) 2 Dimensiones, **b)** 3 Dimensiones.

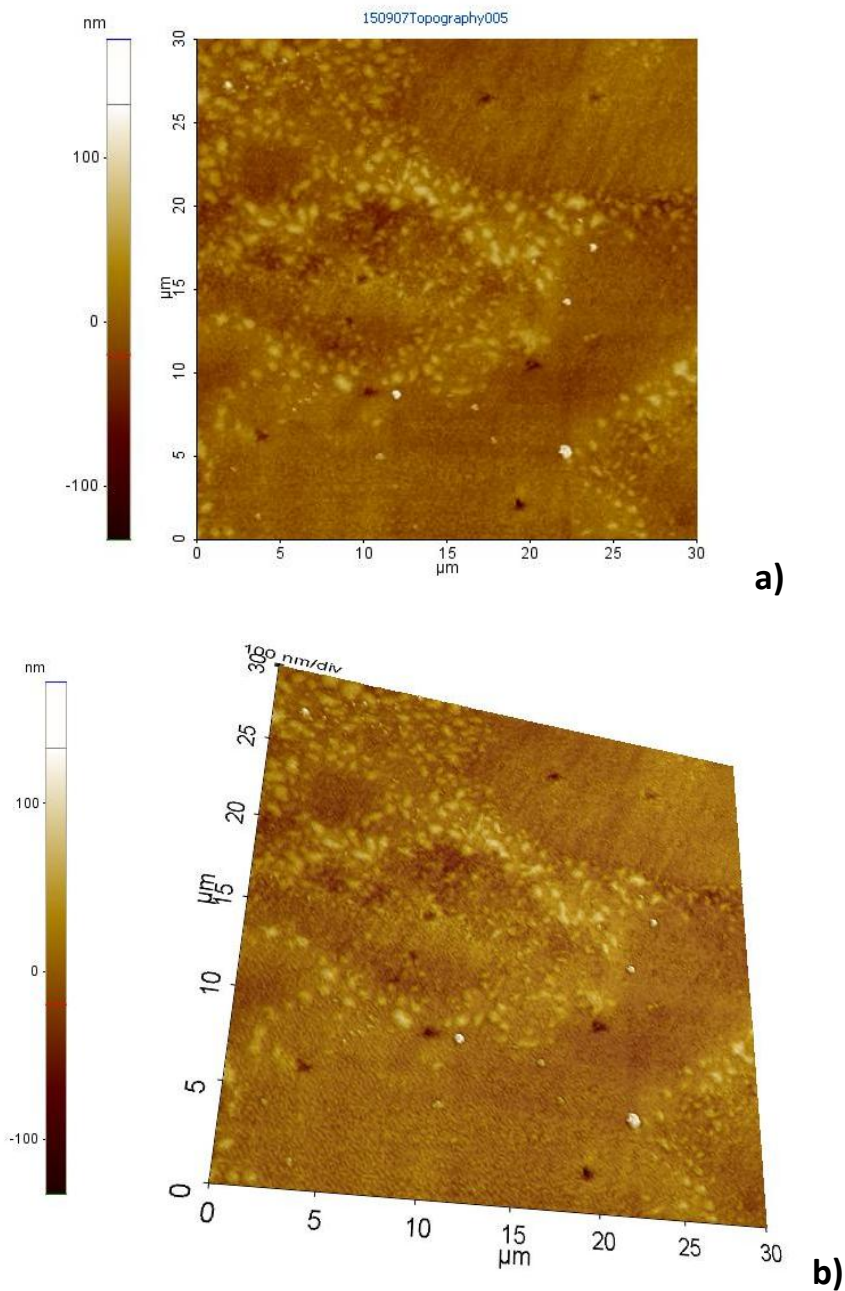


Figura 60. Micrografías (AFM) de la Muestra 3 (316L - 430L HC, y Fino - α Grueso):
a) 2 Dimensiones, **b)** 3 Dimensiones.

Como se puede observar en la leyenda las Figuras 58, 59 y 60, las zonas más oscuras representan las zonas de mayor profundidad. Por un lado, esto nos sirve para identificar las distintas fases, ferrítica, con un color más oscuro debido a la acción del ataque empleado, y austenítica, de tonos más claros. Además, se pueden localizar claramente las indentaciones practicadas en cada una de las zonas ya que aparecen con tonos más oscuros.

4.5 ENSAYO DE TRACCIÓN

Se han ensayado tres probetas de cada acero inoxidable dúplex estudiado para llevar a cabo el análisis de las propiedades mecánicas de los mismos. Dado que los tres ensayos presentaban resultados similares, se ha escogido el ensayo más representativo para cada acero.

Partiendo de las curvas representadas en la Figura 61, se puede considerar que se han consolidado dos materiales con comportamiento muy similar a tracción, los correspondientes a las Muestras 2 y 3, ya que presentan valores muy similares de límite elástico, resistencia máxima a la tracción, resistencia a fractura y deformación máxima. La principal diferencia que hay entre ellos es la ductilidad, ya que la deformación experimentada antes de la fractura de la Muestra 2 es inferior a la de la Muestra 3. Esta menor ductilidad de la Muestra 2 puede ser debida a la composición original de la misma, con una mayor proporción de polvo grueso, 60 % en peso de fase austenítica frente al 40 % de la Muestra 3, así como a la mayor porosidad que se observaba en el estudio microestructural.

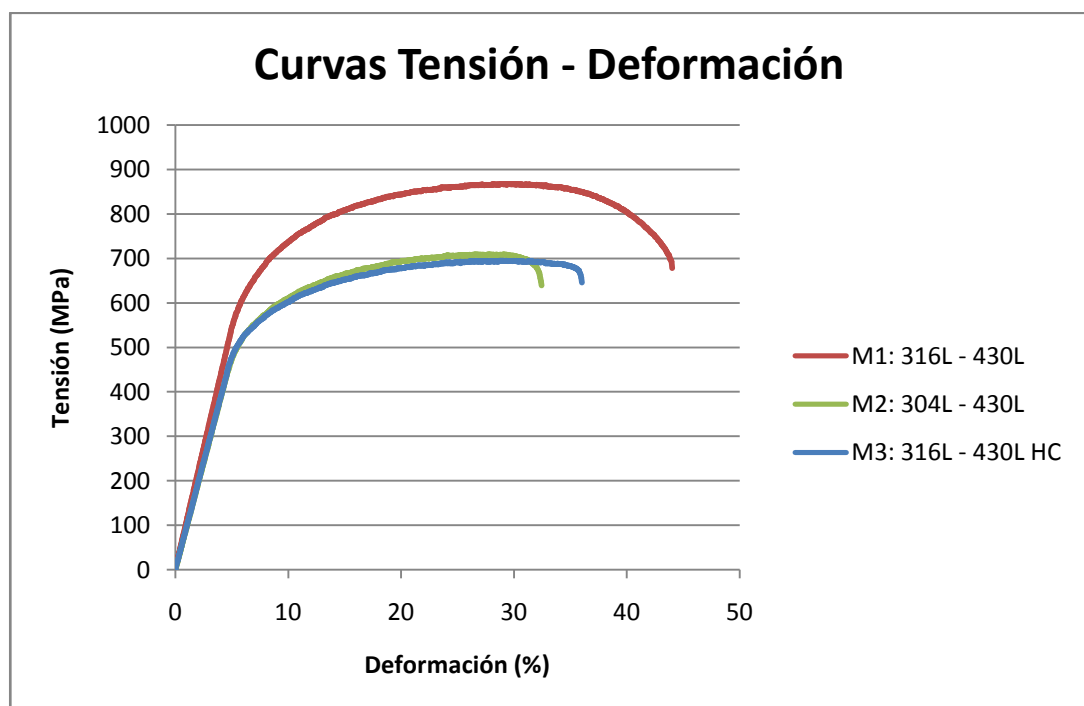


Figura 61. Curvas Tensión - Deformación ingenieriles de los aceros sinterizados.

Por otro lado, se puede observar claramente que el comportamiento de la Muestra 1, compuesta por los polvos AISI 316L y AISI 430L, ambos atomizados en gas, destaca considerablemente sobre los otros dos materiales de estudio, presentando valores superiores de todos los parámetros analizados. Así, a partir de los resultados representados en la Figura 62 a), se puede afirmar que el material con mayor resistencia a tracción (Ultimate Tensile Stress, UTS) es el correspondiente a la Muestra 1 alcanzando un valor de 867 MPa, muy superior al de las otras dos muestras que presentan valores próximos a 700 MPa. La Muestra 1 es, además, la que presenta mayor resistencia a fractura, 678 MPa, mientras que los otros dos materiales muestran valores próximos a 640 MPa (Figura 62 b).

En cuanto al límite elástico, la diferencia es algo menor, aunque de nuevo el valor máximo es alcanzado por la Muestra 1 (592 MPa), lo que significa que dicho material se deforma más elásticamente antes de alcanzar la deformación plástica que los otros dos estudiados, de nuevo con valores similares entre ellos aunque algo inferiores (Figura 62 c).

Por último, se ha podido comprobar que el material que experimenta la mayor deformación antes de producirse la fractura es de nuevo el correspondiente a la Muestra 1. Esta clara superioridad en la deformación, alcanzando un 44%, implica que se trata de un material con mayor ductilidad que los otros dos estudiados (Figura 62 d).

Hasta el momento, se puede concluir que la muestra que ha presentado mejores propiedades mecánicas, tanto de tracción como de dureza, ha sido la número 1, formada por un 60 % en peso de acero austenítico AISI 316L y un 40 % en peso de acero ferrítico 430L, ambos atomizados en gas. Dado que todas las muestras analizadas están formadas por un 60 % en peso de polvo austenítico y un 40 % de ferrítico, se puede afirmar que las diferencias que aparecen entre los tres materiales se deben fundamentalmente al tamaño del polvo de partida, con una clara mejora de las propiedades al utilizar polvos atomizados en gas de tipo fino.

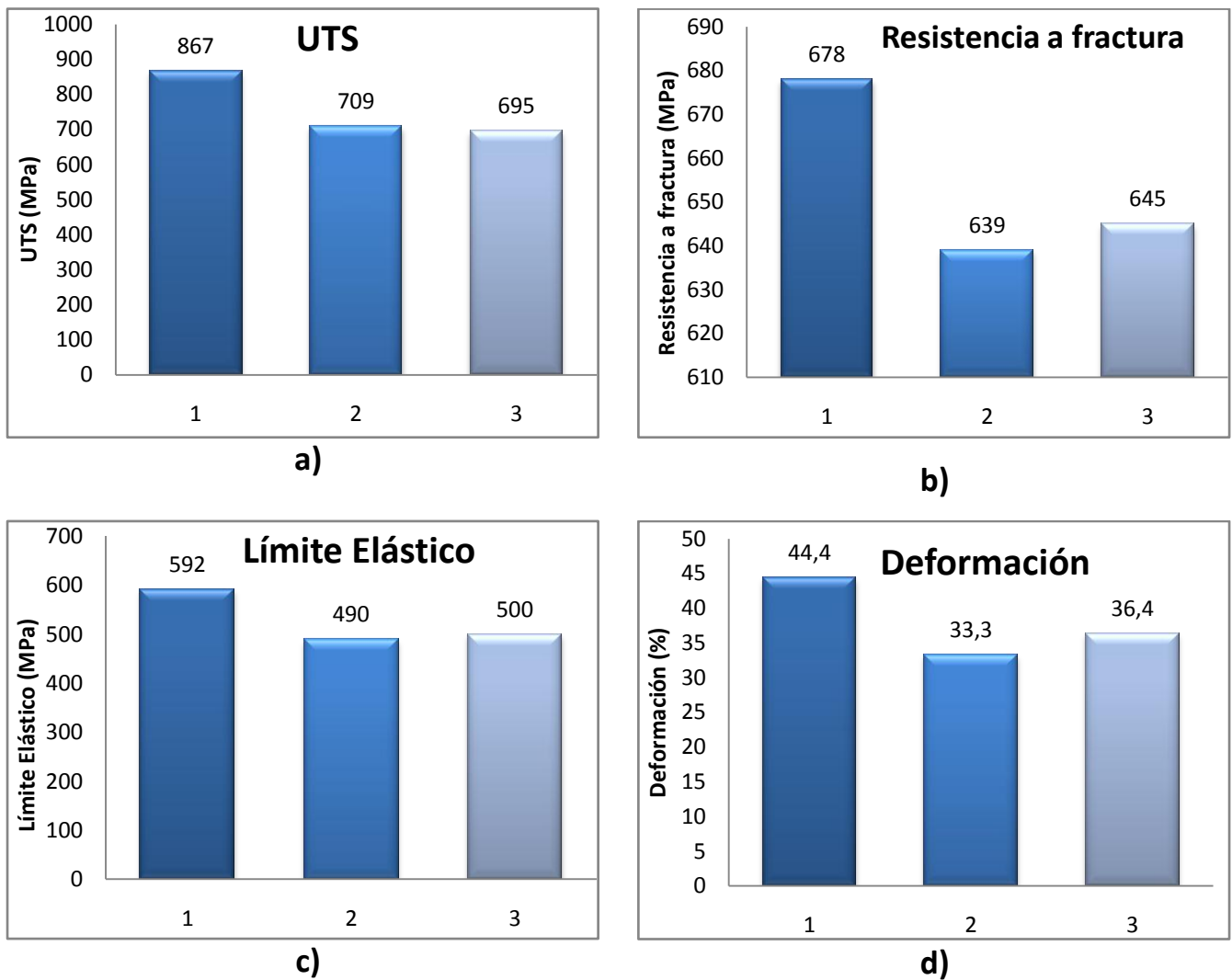


Figura 62. Propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de tracción para las muestras 1, 2 y 3.

a) Resistencia máxima a tracción (UTS) de los materiales sinterizados.

b) Resistencia a fractura de los aceros sinterizados.

c) Límite elástico de los aceros sinterizados.

d) Deformación máxima de los aceros sinterizados.

Si se comparan los resultados obtenidos, con los valores listados en la introducción teórica en la Tabla I, se puede comprobar que los aceros inoxidables sinterizados obtenidos por FAHP en este estudio tienen propiedades mecánicas superiores a los aceros inoxidables dúplex consolidados por técnicas convencionales. En el caso de la resistencia a fractura, los aceros consolidados por técnicas convencionales alcanzan valores máximos de 550 MPa, mientras que los aceros dúplex que hemos diseñado y consolidado por FAHP superan estos valores llegando, en el

mejor de los casos, la Muestra 1 (316 L - 430 L, γ Fino - α Fino) a 678 MPa, lo que supone un aumento entorno al 23 % de la resistencia a fractura y al 16 % para las muestras 2 y 3 con respecto a los valores máximos listados en la tabla. Por otro lado, la resistencia máxima a tracción de los aceros inoxidable dúplex correspondientes a las muestras 2 y 3 se encuentra dentro de los rangos presentes en aceros inoxidable dúplex obtenidos mediante técnicas convencionales, mientras que la resistencia máxima a tracción de la Muestra 1, es de nuevo superior a todos los aceros inoxidable dúplex presentes en la Tabla I, lo que supone un gran éxito en cuanto a la técnica de consolidación elegida para el presente estudio, FAHP. Por último, en cuanto a la ductilidad de los aceros inoxidable dúplex sinterizados en este proyecto de investigación, el aumento en los valores obtenidos es notable, alcanzando un 44 % de deformación previa a la rotura en el caso de la Muestra 1 y un 33 % y 36 % en las muestras 2 y 3, respectivamente, siendo valores claramente superiores a los que aparecen en los aceros inoxidable dúplex de la Tabla I, cuyo porcentaje máximo es del 25 %. Por tanto, se puede concluir, que la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP) es una técnica idónea para la sinterización de aceros inoxidable dúplex que contribuye a una clara mejora de sus propiedades mecánicas.

4.5.1 ESTUDIO FRACTOGRÁFICO

Los metales fallan por distintas razones y de distintas formas. Determinar la causa del fallo es fundamental para evitar posibles reincidencias. Una de las fuentes de información más útiles a la hora de determinar el porqué del fallo de cualquier material, es la propia superficie de fractura [64]. La superficie de fractura contiene información sobre las cargas aplicadas, los efectos del ambiente en el que se han realizado los ensayos y la calidad del material. Para llevar a cabo dicho estudio, se han tomado imágenes con el Microscopio Electrónico de Barrido para su posterior análisis detallado. El principal objetivo de dicho análisis es determinar el tipo de fractura que presenta cada uno de los aceros inoxidable dúplex de este proyecto tras ser sometidos a un ensayo de tracción. Como ya se ha explicado, se han ensayado tres probetas de cada uno de ellos, los resultados mostrados son los correspondientes a la

probeta más representativa, también elegida para mostrar los resultados de los ensayos de tracción representados anteriormente en las Figuras 61 y 62.

Uno de los factores que ayudan a determinar si una fractura es de tipo dúctil o frágil es la aparición de la estricción en la zona de fractura, un estrechamiento de la superficie derivado de la deformación plástica experimentada por la probeta antes de su ruptura que puede ser identificado a simple vista.

En la Figura 63, se pueden observar las micrografías de las tres probetas analizadas tras su fractura, donde se puede determinar que en la Figura 63 a), correspondiente a la Muestra 1, hay una clara estricción previa a la fractura, con lo que se puede afirmar que la fractura de este acero inoxidable dúplex presenta cierto comportamiento dúctil a diferencia de las muestras 2 y 3 que, aparentemente, no presentan este estrechamiento de forma tan pronunciada y serían de carácter frágil a nivel macroscópico.

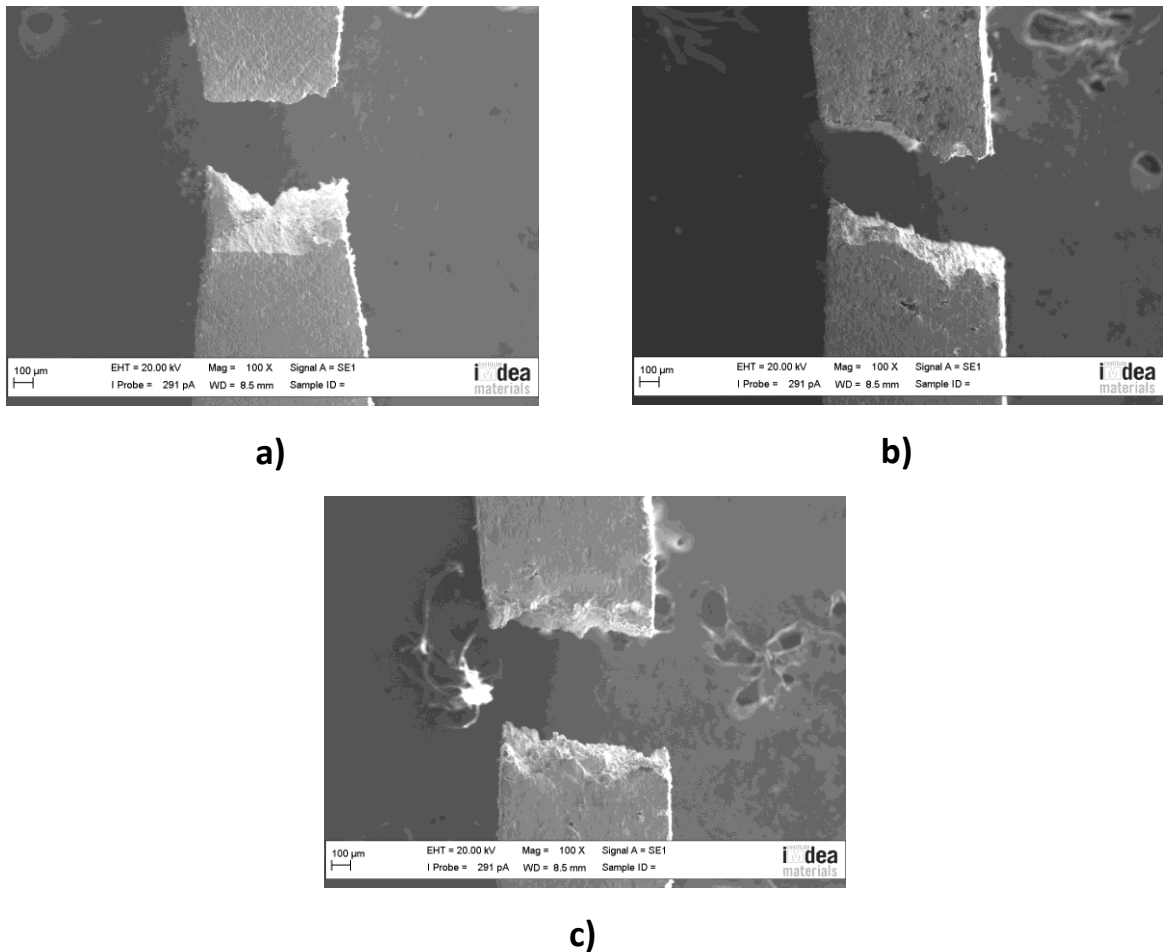


Figura 63. Micrografías (SEM) de fractura: **a)** Muestra 1 (316L - 430L, y Fino - α Fino), **b)** Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino), **c)** Muestra 3 (316L-430L HC, y Fino - α Grueso).

Entre los micromecanismos de fractura hay diferentes tipos, ruptura por coalescencia de microvacíos o 'dimples', de tipo dúctil; ruptura por 'clivaje', de tipo frágil; ruptura por descohesión y ruptura por fatiga, de los cuales, los más frecuentes son los dos primeros [64].

En nuestro caso, a partir de los resultados obtenidos, nos centraremos en la ruptura por coalescencia de microvacíos, ya que es la que presentan mayoritariamente los tres materiales estudiados. Este tipo de fractura aparece en casos en los que hay exceso de carga. Los microvacíos se concentran en zonas de discontinuidad creadas por poros, cambios de fase, bordes de grano o apilamiento de dislocaciones. A medida que se incrementa la tensión aplicada, los microvacíos creados inicialmente crecen, se unen hasta que se produce la fractura. Dichos microvacíos tienen forma de copa y se denominan 'dimples' comúnmente. El tamaño final de los microvacíos en la superficie de fractura depende de la cantidad y la distribución de los mismos inicialmente, es decir, si existe un gran número de ellos inicialmente, su tamaño será menor ya que su coalescencia es más rápida, mientras que si son pocos y muy espaciados, serán de mayor tamaño final. Los 'dimples' formados en ensayos de tensión (o tracción), son generalmente de forma cónica y de tamaño similar entre ellos, que tendrán una mayor profundidad o menor dependiendo de la microestructura y la plasticidad del material.

A continuación, se analizarán las superficies de fractura de los tres aceros inoxidables dúplex por separado.

➤ **Muestra 1 (316L - 430L, y Fino - α Fino)**

En las micrografías de la Figura 64 se observa claramente que se trata de una fractura dúctil por coalescencia de microvacíos, los cuales se identifican en la Figura 64 c). Éstos tienen tamaños bastante regulares, de forma redondeada y pequeños, aunque hay alguno de tamaño mayor.

Inicialmente, previo a la fractura se han originado microgrietas, Figura 64 a), que al irse propagando han provocado la fractura total del material en la dirección indicada, Figura 64 b). Además, se ven las deformaciones plásticas producidas durante el ensayo de tracción que han producido la deformación de los planos observados,

Figura 64 a), que en la superficie de fractura da lugar a la aparición de cuellos deformados.

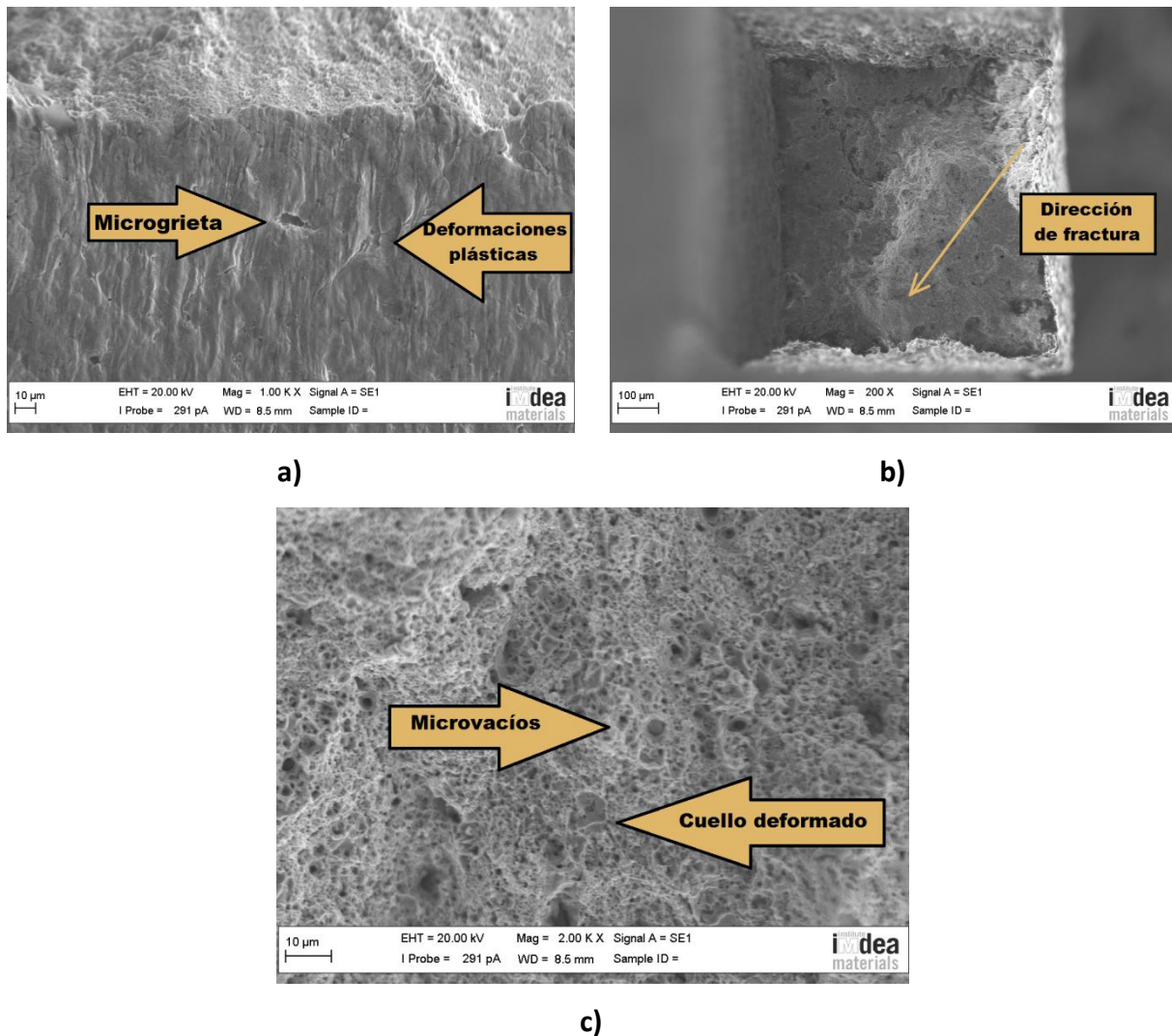


Figura 64. Micrografías de fractura (SEM) de la Muestra 1 (316L - 430L, y Fino - α Fino).

➤ **Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino)**

Como se puede observar en la Figura 65, la superficie de fractura que se obtiene en este caso es más irregular que la del caso anterior, debido a que los dos polvos de acero que lo componen tienen tamaños diferentes, lo que acentúa la diferencia en su comportamiento. Es la superficie más irregular de las tres estudiadas.

De nuevo aparecen inicialmente unas microgrietas y deformaciones plásticas (Figura 65 a) que dan lugar una fractura dúctil por coalescencia de microvacíos,

fácilmente identificada en la Figura 65 c). En la misma imagen podemos ver la aparición de cuellos deformados, esta vez más diferenciados que en la muestra anterior. Los microvacíos tienen distintos tamaños y formas más irregulares, lo que se debe a la distinta nucleación y propagación de los mismos.

La dirección de propagación de fractura no es tan clara como en la Muestra 1, (Figura 65 b), dado que, en vista de la superficie obtenida, la propagación ha sido irregular dependiendo de la fase presente en cada zona de la probeta.

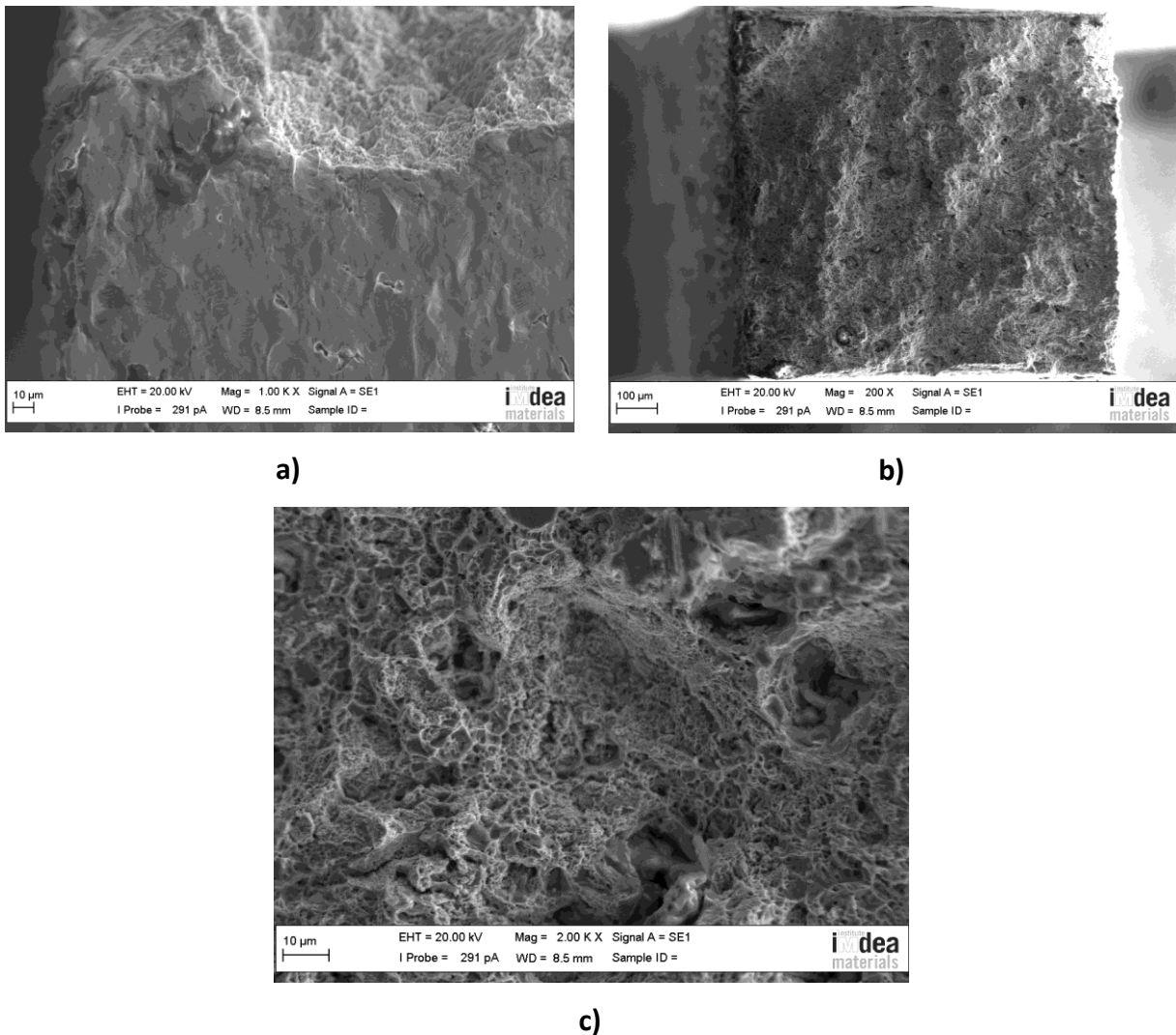


Figura 65. Micrografías de fractura (SEM) de la Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino).

➤ **Muestra 3 (316L - 430L HC, y Fino - α Grueso)**

Esta última muestra, presenta un comportamiento muy similar a los dos analizados anteriormente, aunque con una superficie de fractura algo más regular que la Muestra 2.

La ruptura se produce de manera dúctil, por coalescencia de microvacíos, con formación de microgrietas inicial, Figura 66 a), posterior propagación de los microvacíos creados para dar lugar a la superficie de fractura que podemos observar en la Figura 66 b), que presenta bastante relieve al igual que la Muestra 2 debido a la diferencia de fases y de tamaño entre ellas.

Finalmente, los microvacíos presentan formas irregulares y tamaño algo más uniforme que en la Muestra 2, aunque aparecen de nuevo los cuellos de deformación bien diferenciados (Figura 66 c).

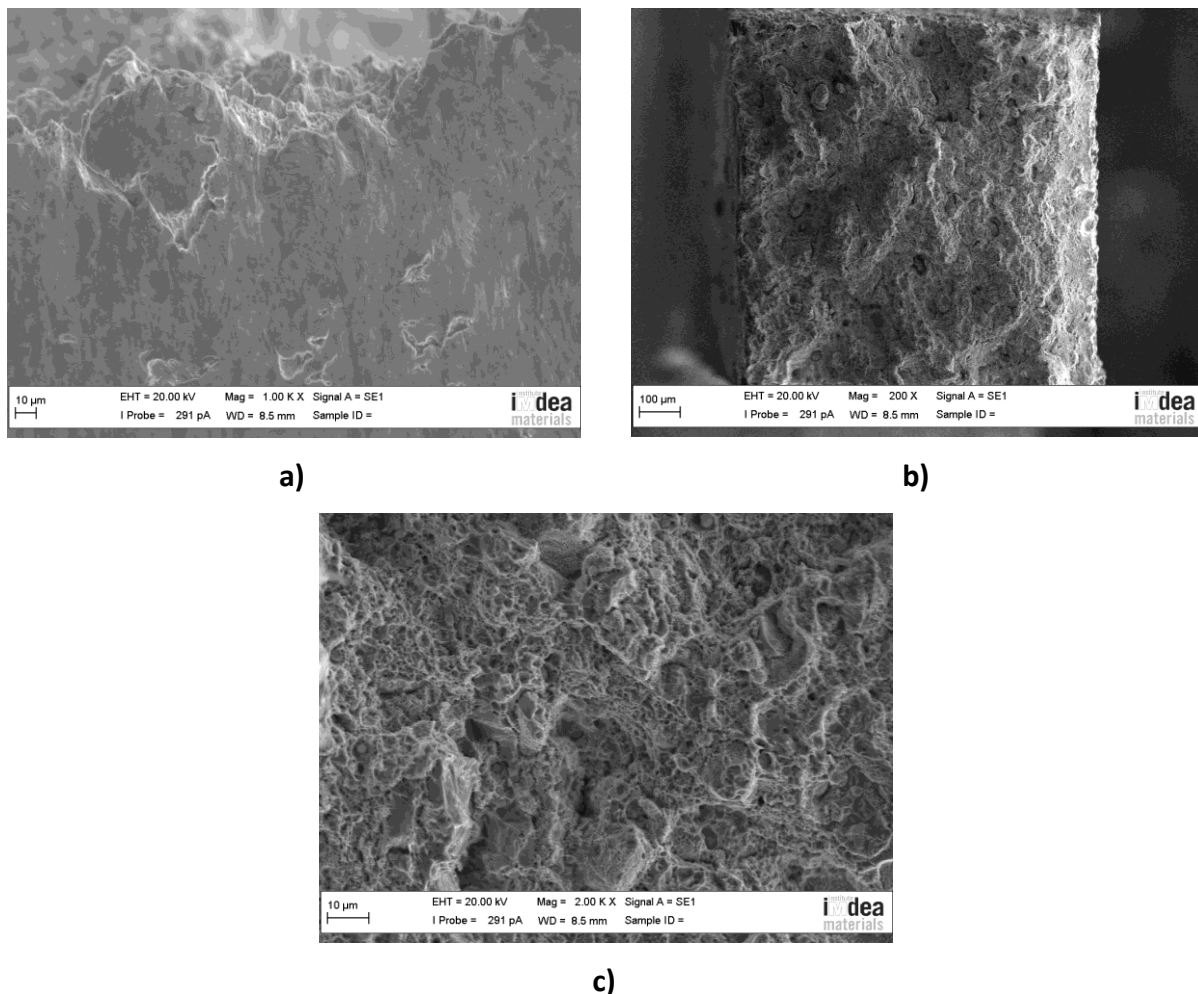


Figura 66. Micrografías de fractura (SEM) de la Muestra 3 (316L - 430L HC, y Fino - α Grueso).

Tras realizar el análisis de las superficies de fractura de los tres materiales, se puede concluir que todos ellos han experimentado fractura fundamentalmente dúctil por coalescencia de microvacíos. Se trata de una buena propiedad, ya que la fractura dúctil es deseable en los materiales debido a la deformación plástica previa, que puede servir de aviso para la detección de la posible ruptura antes de que se produzca.

Capítulo 5.

CONCLUSIONES

5 CONCLUSIONES

De los estudios llevados a cabo sobre los tres aceros inoxidables dúplex diseñados y sinterizados en el presente trabajo de investigación, se han extraído las siguientes conclusiones principales:

- ❖ La técnica elegida para la consolidación de los tres aceros, compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP), es una técnica novedosa e idónea para la sinterización de aceros inoxidables dúplex en un tiempo reducido, aproximadamente 20 minutos, con la que se obtienen aceros altamente densificados (valores superiores al 96 %), con microestructuras homogéneas y elevadas propiedades mecánicas.
- ❖ La caracterización de los aceros en estudio, ha permitido determinar que aquellos en los que se emplean polvos atomizados en gas exclusivamente, de tamaño menor que los atomizados en agua, como es el caso concreto de la Muestra 1 (316L - 430L, y Fino - α Fino), presentan una microestructura homogénea de grano fino con una densificación superior, debida a una mejor sinterización, y mejores propiedades mecánicas, como son una mayor dureza, resistencia a tracción y ductilidad, entre otras.
- ❖ En caso de mezclar polvos finos y gruesos para fabricar un acero inoxidable dúplex, conviene que la austenita sea la fase formada por polvos finos y en proporción mayoritaria dado que se obtienen propiedades mecánicas ligeramente mejores. En esta investigación se ha comprobado que la Muestra 3 (316L - 430L HC, y Fino - α Grueso) presenta propiedades superiores a las de la Muestra 2 (304L - 430L, y Grueso - α Fino).
- ❖ Se ha limitado la aparición de una interfase entre la fase austenítica y la fase ferrítica, que en el presente trabajo es más fina que la referida en estudios de otros autores en los que se fabricaban aceros inoxidables dúplex por vía convencional, lo que supone un gran avance y un éxito de esta investigación atribuido a la técnica de consolidación aplicada, FAHP, que es más rápida y no proporciona tanto tiempo para la difusión de los aleantes.

- ❖ El uso de una lámina de wolframio interpuesta entre la matriz de grafito y el polvo de partida, evita la contaminación del material consolidado, dando lugar a microestructuras homogéneas y composiciones de carbono aproximadamente constantes, evitando la precipitación de carburos en el material siendo consolidado que podrían contribuir a la fragilización del material.
- ❖ A partir de los análisis de EDX realizados, se puede afirmar que la técnica FAHP favorece correctamente la difusión de los elementos de una fase a otra, lo que da lugar a composiciones y fases homogéneas y una correcta sinterización.
- ❖ Los materiales obtenidos, especialmente el correspondiente a la Muestra 1 (316L - 430L, y Fino - α Fino), presentan propiedades mecánicas (UTS, límite elástico, resistencia a fractura y dureza) superiores a las de aceros inoxidables dúplex consolidados por técnicas convencionales, lo cual les convierte en candidatos muy atractivos para diferentes aplicaciones industriales.

Capítulo 6.

REFERENCIAS

6 REFERENCIAS

- [1] Krauss, G. "Steels, heat treatment and processing principles". ASM International, 1995.
- [2] Crookes, Roger. "Decapado y pasivado del acero inoxidable". Serie Materiales y sus Aplicaciones, volumen 4. Euro Inox, 2004.
- [3] "Stainless steels", ASM Speciality Handbook. 1994.
- [4] Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable. "Acero inoxidable, clasificación y características", Manual 1. 2003.
- [5] El Wahabi, Mohamed. "Caracterización termomecánica de aceros inoxidables austeníticos AISI - 304". Universidad Politécnica de Cataluña, 2002.
- [6] Página web de Multimet:www.multimet.net
- [7] International Stainless Steel Forum. "Directrices prácticas para la fabricación de aceros inoxidables dúplex". International Molybdenum Association (IMOA), 2012.
- [8] Gum, Robert N. "Duplex Stainless Steels, Microstructure, properties and applications". Abington Publishing, 1997.
- [9] Sepúlveda Lozano, Carlos Elías. "Aceros Dúplex, dos en uno". Revista Metal Actual, 23.
- [10] J.A. Jiménez , M. Carsí y O. A. Ruano. " Caracterización y propiedades mecánicas a alta temperatura de un acero inoxidable dúplex". Revista de Metalurgia, 34, 1998.
- [11] J.M.Torralba, F.Velasco, L.E.García Cambronero, J.M.Ruiz Prieto, J.M.Ruiz Román. "Tecnología de Materiales Sinterizados". Apuntes confeccionados para la Höganäs School.
- [12] Página web de Höganäs:www.hoganas.com
- [13] Página web de ISO:<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:3252:ed-4:v1:en>

- [14] Yule, Andrew J. and Dunckley, John J. "Atomization of melts for powder production and spray deposition". Oxford series on advanced manufacturing, 1994.
- [15] German, R.M. "Powder Metallurgy Science", 2ª edición. Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [16] Peterson, J.E., Small, W.M. "Physical behaviour of water-atomized iron powders: Particle size distribution and apparent density". The International Journal of Powder Metallurgy, 29, 2, 1993. pp. 131-137.
- [17] Sarasola Rubio, Patricia. "Caracterización mecánica de aceros inoxidables dúplex fabricados por pulvimetalurgia". Universidad Carlos III de Madrid, 2001.
- [18] Kuczynski, C.G. "Self diffusion in sintering of metallic particles". Journal of Metals, 1,2, 1949. pp. 169-178.
- [19] Sálak, Andrej. "Ferrous Powder Metallurgy". Cambridge International Science Pub., 1995.
- [20] Morales González, Lorenzo. "Caracterización de la interfase de difusión en aceros dúplex sinterizados". Universidad Carlos III de Madrid, 2006.
- [21] Smith, L.N. "A knowledge-based system for powder metallurgy technology", 1ª edición. D. Dowson, Professional Engineering Publishing Limited, 2003.
- [22] Página web de MPIF: www.mpif.org
- [23] Dowson, Gordon. "Powder Metallurgy, the process and its products". Adam Hilger, 1990.
- [24] German, R. M. "A-Z of Powder Metallurgy". Elsevier, 2006.
- [25] Zimmerman, Franz y Toops, Jerry. Hot Isostatic Pressing (HIP) Technology. Tomo 73. Número 8. Editorial BNP Media, 2000.
- [26] Nishio, Hiroaki. Hot Isostatic Pressing method. Patente US5080841 A, 1992.
- [27] Wolfgang Krueger y William Wei Hot Isostatic Pressing Method. Patente US5470524 A. 1995.
- [28] Troitski, Igor; Haykin, Roman; Kratt, Eugene; Khomiakov, Evgeny; Seliverstov, Dmitry y Samarov, Victor. "Hot Isostatic Pressing (HIP) with controlled pressure inside

the HIP tooling and multi-layer inserts including hollow inserts, controlled pressure inside the HIP tooling is provided by injecting the HIP gas media into the cavities of the hollow inserts". Patente US7261855 B2, 2007.

[29] Tokita, M. "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology". Journal of the Society of Powder Technology. Volumen 30. Número 11. pp. 790-804.

[30] G. Molénat, L. Durand, J. Galy y A. Couret. "Temperature Control in Spark Plasma Sintering: An FEM Approach". Journal of Metallurgy. Volumen 2010. ID 145431, 2010.

[31] Thomas Voisin, Lise Durand, Nikhil Karnatak, Sophie Le Gallet, Marc Thomas, Yannick Le Berra, Jean-François Castagné y Alain Couret. "Temperature control during Spark Plasma Sintering and application to up-scaling and complex shaping". Journal of Materials Processing Technology. Elsevier, 2013. pp. 269-278.

[32] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay y Z.A. Munir. "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions". Materials Science and Engineering. Volumen 394. Elsevier, 2005. pp. 139-148.

[33] Joanna R. Groza y Dat V. Quach. "Field activated Sintering. Technique-Introduction". Departamento de Ingeniería Química y Ciencia de Materiales de la Universidad de California. 2013. http://www.mawi.tu-darmstadt.de/media/fast/vortrge_2/01_Groza_-_Intodruccion_background.pdf

[34] Robert Aalund y Craig Torbitt. "High throughput system and methods of spark plasma sintering". Patente WO2010075139 A1, 2010.

[35] Guodong Zhan, Youhe Zhang y Yuelin Shen. "Pulsed electrical field assisted or spark plasma sintered polycrystalline ultra hard material and thermally stable ultra hard material cutting elements and compacts and methods of forming the same". Patente US 8617274 B2, 2013.

[36] Acebo Sierra, Laura. "Influencia de los parámetros de procesado en la consolidación mediante la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP)". Universidad Carlos III de Madrid, Universidad Rey Juan Carlos, 2014.

- [37] R. Muñoz Moreno, B. Srinivasarao, I. Sabirov, E. M. Ruiz Navas y J. M. Torralba. "γ-TiAl Intermetallics Processed by Field Assisted Hot Pressing Analysis of the Temperature Effect on the Lamellar Microestructura Formation". Euro PM2012-PM Non Ferrous, 2014.
- [38] A. García-Junceda, N. García-Rodríguez, M. Campos, M. Cartón-Cordero and J.M. Torralba. "Effect of Zirconium on the Microstructure and Mechanical Properties of an Al-Alloyed ODS Steel Consolidated by FAHP". Journal of the American Ceramic Society. DOI: 10.1111/jace.13691.
- [39] A. García-Junceda, L. Acebo and J.M. Torralba. "Study and Suppression of the Microstructural Anisotropy Generated During the Consolidation of a Carbonyl Iron Powder by FAHP". Metallurgical and Materials Transactions A. DOI: 10.1007/s11661-015-2919-z.
- [40] "Polvos de hierro y acero Höganäs para componentes sinterizados". Höganäs AB, 1998.
- [41] Página web de Aceros Otero: www.acerosotero.cl
- [42] Página web de Acerinox: www.acerinox.com
- [43] G. Merkus, Henk. "Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality". Springer Science & Business Media, 2009.
- [44] Página web del Centro Nacional de Microscopía Electrónica: www.cnme.es
- [45] M. Campos, A. Bautista, D. Cáceres, J. Abenojar Y J.M. Torralba. "Study of the interfaces between austenite and ferrite grains in P/M duplex stainless steels". Universidad Carlos III de Madrid, 2003.
- [46] Página web de JM Industrial Technology: http://www.jmi.com.mx/catalogo_sensores/Tablas_Termopares.pdf
- [47] Página web de la Universidad Autónoma de Madrid: <https://www.uam.es/docencia/labvformat/labvformat/Anexo/termopar2.htm>
- [48] William D. Callister, Jr. "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Reverté, 1995.

- [49] James F. Schackelford. "Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros", 6ª edición. Pearson, 2005. pp. 209-213.
- [50] Oliver, W.C., and Pharr, G.M. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments." Journal of Materials Research 7, 1992. pp. 1564-1583.
- [51] Página web de ISO: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=56626
- [52] Página web de ASTM International: <http://www.astm.org/Standards/E8.htm>
- [53] Maldonado Flores, J.L. "Aceros y sus aplicaciones". Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Nuevo León, 1996.
- [54] Pero-Sanz Elorz, J.A. "Aceros. Metalurgia física, selección y diseño". Editorial Cie Dossat 2000, 2004. pp. 33-43.
- [55] F.J. Belzonce. "Aceros y Fundiciones. Estructuras, transformaciones, tratamientos térmicos y aplicaciones". Universidad de Oviedo, 2001. p. 1-19.
- [56] Werner Schatt y Klaus-Peter Wieters. "Power Metallurgy: processing and Materials". EPMA (European Powder Metallurgy Association), 1994. pp. 39-41.
- [57] F. Sánchez, A. M. Bolarín, P. Molera, J. E. Mendoza y M. Ocampo. "Relationship between particle size and manufacturing processing and sintered characteristics of iron powders". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Volumen 23. Número 1. 2003. pp. 35-40.
- [58] J.M. Torralba, A. Bautista, F. Velasco, M. Campos, M.E. Rabanal and Juana Abenojar. "Oxidation behaviour of sintered 316L, 434L and duplex stainless steels". Advances in powder metallurgy and particulate materials, 7, 2002. pp. 134-142.
- [59] M. Rosso, M. Actis Grande, D. Ornato. "Sintering of Duplex Stainless Steels and their properties". Powder Metallurgy Progress, Vol.2, No 1, 2002.
- [60] L.A. Dobrzański, Z. Brytan, M. Actis Grande, M. Rosso. " Properties of duplex stainless steels made by powder metallurgy". Archives of Materials Science and Engineering. Volume 28, 2007. pp. 217-223.
- [61] Hall, E. O. "Proceedings of the Physical Society". Section B, vol. 64, 1951.
- [62] Petch, N. J. "Iron Steel Inst." . Vol. 174. 1953.

[63] Cazzolli, Marco. "Co-sintering of a metal injection overmolded bi-metallic part". 2015.

[64] Fractography, Vol.12. ASM Handbook, 1987.